МИНИСТЕРСТВО ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО
ХОЗЯЙСТВА РСФСР
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
РОСВОДКАНАЛНАЛАДКА

ИНСТРУКЦИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ И РЕАГЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА ВОДОПРОВОДАХ

МОСКВА — 1973

МИНИСТЕРСТВО ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО
ХОЗЯЙСТВА РСФСР
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
РОСВОДКАНАЛНАЛАДКА

ИНСТРУКЦИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ И РЕАГЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА ВОДОПРОВОДАХ

МОСКВА
СТРОЙИЗДАТ
1973

УДК 628.16.08(083.96)

В инструкции изложены известные и апробированные многолетней практикой методики определения физико-химических и технологических показателей качества воды и реагентов, применяемых на городских водопроводах. Приводятся основные требования к качеству реагентов и их значение в технологии очистки воды. Описаны способы приготовления стандартных растворов, шкал и индикаторов. В инструкцию включены многие из разработанных в последнее время новых, более совершенных методов анализа и их модификации, а также методики по определению микроэлементов. Большинство определений, предусмотренных в инструкции, соответствует стандартам.

Инструкция рассчитана на широкий круг работников лаборатории и технологов городских водопроводов. Материалы инструкции подготовлены инженерами Б. И. Кротковой и М. М. Блуфштейном.

© Стройиздат, 1973 г.

И 0324—265 / 047(01)—73 Инструкт.-нормат. III—IV кв.—22—72

ВВЕДЕНИЕ

Практика эксплуатации водопроводных сооружений и проведения наладочных работ показала, что имеющаяся литература по методикам определения различных компонентов в воде, а также качества реагентов, применяемых в технологии обработки воды, не отвечает современным требованиям. В связи с этим возникла необходимость в переиздании временной инструкции по определению качества воды, выпущенной Министерством коммунального хозяйства в 1958 г., значительно переработанной и дополненной, с включением в нее специального раздела, освещающего методики определения качества реагентов и технологию их применения на коммунальных водопроводах.

Основная цель настоящего переиздания — обобщение передового опыта в постановке лабораторно-производственного контроля качества воды и реагентов и сосредоточение в единой инструкции всех необходимых стандартных методик, отражающих в полной мере современный уровень физико-химического и технологического анализа воды и применяемых для ее очистки реагентов.

Лабораторно-производственный контроль качества воды, как известно, является одним из важнейших профилактических мероприятий для обеспечения санитарной надежности работы водопроводных систем. Опыт эксплуатации коммунальных водопроводов показал, что там, где систематически и правильно осуществляется лабораторный контроль, случаев отступлений от стандарта на качество воды не имеется или по крайней мере их во много раз меньше, чем на тех водопроводах, где контроль носит эпизодический характер и выполняется не в полном объеме.

Известно также, что лабораторно-производственный контроль не только фиксирует те или иные качественные и количественные показатели, но направляет и регулирует технологические приемы, призванные обеспечить требования стандарта на качество выпускаемой продук-

ции, т. е. в нашем случае — очищенной воды. В настоящее время разрабатывается новый ГОСТ на качество воды, предусматривающий значительное расширение действующего стандарта. Поэтому в данной инструкции учтены наиболее важные изменения и для всесторонней оценки качества питьевой воды в нее включены определения многих новых компонентов.

Необходимо отметить, что за последние годы произошел значительный прогресс в постановке и проведении лабораторного контроля качества воды, изменился объем контроля, что естественно не нашло отражение в инструкции, изданной в 1958 г. Эти перемены учтены при составлении данной инструкции. В частности, увеличен объем контроля и уточнены методики отдельных физико-химических и технологических определений с использованием наиболее современных аналитических приемов объективного контроля.

Включенные в инструкцию методики прошли многолетнюю проверку в эксплуатационных условиях на коммунальных водопроводах и в большинстве своем соответствуют стандартным методам исследования.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Лаборатория для исследования воды и ее оборудование

1.1. Лаборатория должна находиться вблизи контролируемого источника и очистных сооружений. Такое расположение ее удобно при проведении экспериментальных и контрольных работ непосредственно на очистных сооружениях.

1.2. Лабораторию необходимо обеспечить центральным отоплением, электрическим освещением, техническим электротоком или газом, приточной и вытяжной вентиляцией, водопроводом и канализацией.

1.3. Для проведения химических работ, которые сопровождаются выделением вредных газов, нужен вытяжной шкаф, обеспечивающий удаление воздуха в количестве 0,3—0,7 *л/сек.* Шкаф должен иметь водопроводный кран, раковину для мытья посуды, а также газовую и электрическую точки.

Вытяжные шкафы имеют разные размеры в зависимости от объема производимых работ. Верхнюю часть шкафа делают застекленной, а нижнюю — с филенчатыми дверцами. Внутренние его стенки и дно покрывают керамической плиткой.

1.4. Для работы в лаборатории необходим также удобный специальный стол (рис. 1), который должен быть хорошо освещен как естественным, так и искусственным светом, оборудован водопроводом с кранами и сточными раковинами. Полки для реактивов устанавливаются продольно по средней линии стола.

Стол может быть двойным и одинарным. Высота его обычно около 90 *см.* На столе устанавливают газовые горелки и штепсели для включения электроприборов, а на торцовую часть навешивают сливную раковину с водопроводным краном.

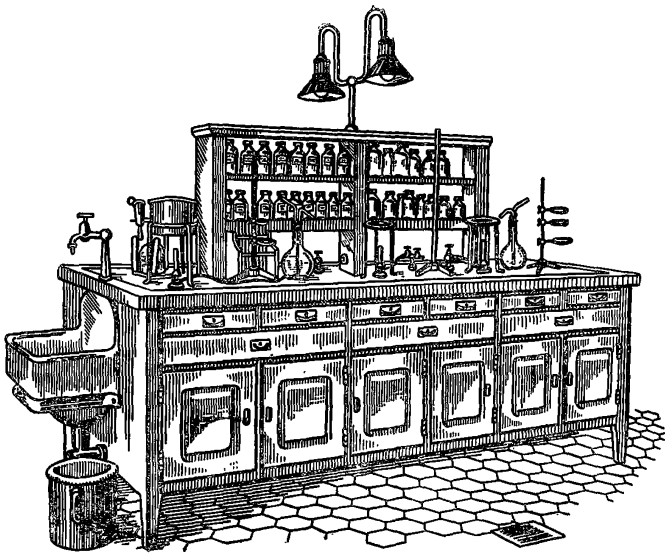


Рис. 1. Лабораторный стол

Порядок контроля качества воды

1.5. Порядок контроля качества воды в каждом отдельном случае зависит от особенностей работы водопровода. Можно, однако, указать на некоторые общие принципы, согласно которым должен быть построен график проведения анализов и отбора проб по сооружениям.

1.6. В соответствии с ГОСТ 2874—54 качество воды контролируют производственные лаборатории в точках водозабора, в процессе ее обработки на очистных сооружениях и в распределительной сети.

Если источником питания водопровода является река, то качество воды контролируют в месте забора воды и в ряде точек выше водозабора. Число этих точек определяется гидрологическими и санитарными особенностями реки. При этом учитывают скорость пробега воды от пункта выемки пробы до водозаборного сооружения.

1.7. Согласно ГОСТ 2874—54, на водопроводах из открытых водоемов следует отбирать пробы не реже четырех раз в год по сезонам, в том числе и в период паводков.

1.8. На водопроводах, источником питания которых служат артезианские скважины, контролируется качество воды каждой скважины, а также воды, смешанной из всех скважин, при подаче ее насосной станцией в водоводы.

ГОСТ 2874—54 указывает, что анализ воды на водопроводах хорошо защищенных подземных источников должен производиться не реже двух раз в год, а для новых скважин в первый год эксплуатации — не реже одного раза в месяц (при недостаточно защищенном от загрязнения водоносном горизонте и необходимости обезвреживания воды — не реже одного раза в неделю).

1.9. На очистных сооружениях качество воды контролируется на каждом этапе ее очистки. Особой проверки требует вода, подаваемая в распределительную сеть.

Выемка, транспортировка и хранение проб воды

1.10. Отбор проб воды для анализа является одним из важнейших моментов при ее исследовании. Неправильно отобранная проба может дать неправильное представление о характере воды. Лица, прошедшие производственный инструктаж, могут быть допущены к отбору проб воды по ГОСТ 4979—49.

1.11. Особое внимание при отборе проб следует обращать на чистоту бутылей, в которые отбирают пробы воды. Бутыли должны быть чисто вымыты и ополоснуты дистиллированной водой.

Перед наполнением бутыли два-три раза промывают исследуемой водой. Рекомендуется использовать посуду с притертыми пробками, но если их нет, то можно употреблять хорошо вымытые и пропаренные корковые или резиновые пробки. В последнем случае в сосуде необходимо оставлять небольшое воздушное пространство, не заполненное водой; такое же воздушное пространство должны иметь и склянки с притертыми пробками при отборе проб зимой.

1.12. Пробы воды с глубины открытого водоема отбирают батометром (рис. 2). Если батометра нет, то при

небольших глубинах водоема можно рекомендовать небольшую штангу с ручкой вверху (рис. 3). В нижней части штанги привинчена лабораторная муфта, на которой укреплен зажим, охватывающий горло бутыли.

Рис. 2. Батометр

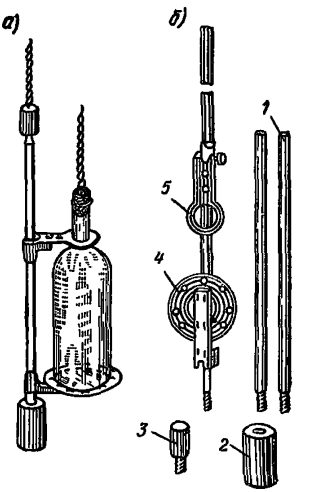


Рис. 3. Штанга с ручкой для взятия проб воды:
а) в собранном виде; б) в разобранном виде
1 — штанга, *2* — груз, *3* — кольцо для троса, *4* — подставка для склянок, *5* — закрепительное кольцо

1.13. Наиболее примитивным прибором является бутыль или посуда емкостью 1,5—2 *л* (рис. 4). Сосуд заключен в металлическую оправку с тяжелым дном, залитым свинцом, и имеет каучковую пробку на шнуре или металлической цепи. Вверху для укрепления горлышка бутыли имеется подвижный зажим. Бутыль закрывают пробкой и опускают на намеченную глубину. Там пробку вынимают при помощи шнура, и бутыль заполняется водой.

Перед закрытием бутыли пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой остался небольшой слой воздуха.

1.14. При выемке проб воды для лабораторного исследования необходимо придерживаться следующих правил.

1. Пробы воды должны быть взяты так, чтобы образец соответствовал составу всей массы исследуемой воды и характеризовал режим данного источника водоснабжения.

2. Нельзя брать воду случайно загрязненную, застоявшуюся, взмученную. При взятии проб из грунтовых ко-

лодцев и ключей, снабженных насосами, рекомендуется предварительно в течение 10—15 *мин* откачивать воду. При отсутствии насосов пробу из глубины водоема берут чистой посудой. Перед взятием проб воды на сооружениях необходимо предварительно наметить места выемки проб и оборудовать их трубками, из которых непрерывно будет изливаться вода. При взятии проб из водопроводного крана следует спускать воду в течение 10 *мин*.

3. Из открытых водоемов, рек, озер, прудов, а также из колодцев пробы берут в том месте и на той глубине, где производится забор воды потребителем.

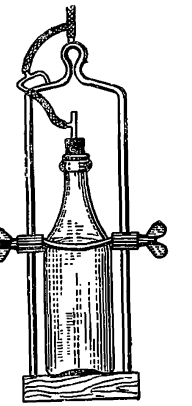


Рис. 4. Груз и бутыль для взятия проб

1.15. Пробы воды перевозят в ящиках, стенки которых обиты войлоком. Если время, необходимое для доставки воды, превышает 5 *ч*, то следует принять меры против нагревания или замерзания проб (ГОСТ 4979—49). Зимой поверх бутылей в ящик кладут резиновую подушку с горячей водой, предварительно хорошо обернутую в полотенце, а летом—подушку со льдом.

1.16. Допускаются следующие предельные сроки хранения проб (обязательно на леднике): чистые воды — 72 *ч*, довольно чистые — 48 *ч* (ГОСТ 4979—49). О длительности хранения проб воды делается специальная отметка в протоколе анализа.

При более продолжительном, чем указано в стандарте, хранении проб физические свойства и химический состав воды под влиянием происходящих в ней физико-химических и биологических процессов изменяются: органические вещества разлагаются, одна форма азота переходит в другую, выпадает в осадок гидрат окиси железа. Все это изменяет содержание углекислоты, нитратов, нитритов и железа, а также щелочность, жесткость, мутность, цветность и pH.

1.17. При длительном хранении воды ее необходимо консервировать, чтобы предотвратить изменение первоначального состава.

При хранении воды более суток применяют различ-

ные способы консервирования. Для определения содержания аммиака и окисляемости прибавляют 2 *мл* 25%-ной серной кислоты на 1 *л* воды. Для определения взвешенных веществ, азотной и азотистой кислот прибавляют 2 *мл* хлороформа на 1 *л* воды. Для стабилизации форм минерального азота хорошим консервато́ром является окись ртути в количестве 0,1 *г* на 1 *л* воды. Для предотвращения выпадения в осадок карбонатов через воду пропускают углекислоту; при этом достаточно снизить реакцию до следующих величин pH в зависимости от карбонатной жесткости:

до 3,5 *мг-экв/л* . . . . . до pH=7,5
» 7 *мг-экв/л* . . . . . » pH=6,5
» 10 *мг-экв/л* . . . . . » pH=6,0

Подготовка проб воды к анализу

1.18. Воды могут требовать предварительной обработки перед анализом в двух случаях: когда они мутны и когда они окрашены (обычно гуминовыми соединениями).

1.19. При колориметрических методах исследования испытываемая вода должна быть бесцветна и прозрачна. Обесцвечивание достигается адсорбцией и коагуляцией растворенных органических веществ твердым телом — углем, гидратом окиси алюминия, сернокислым барием и т. д. Однако при некоторых колориметрических определениях (на железо, фосфаты и т. д.) метод обесцвечивания принципиально не применим. В этих случаях приходится накладывать на цилиндр со стандартным раствором соответственно окрашенные стекла или вводить в стандартный раствор подходящие окрашенные вещества (гуминовые соединения и др.). Для удаления взвешенных веществ при некоторых определениях воду пропускают через бумажный фильтр, а при наличии тонкой мути — через мембранный фильтр.

Схема санитарно-химического анализа воды

1.20. Контроль качества воды источника и воды, подаваемой в сеть, должен проводиться регулярно. По схеме полного санитарно-химического анализа исследование необходимо выполнять один раз в месяц, по схеме краткого санитарного анализа — ежедневно.

Таблица 1

Схема полного санитарно-химического анализа

Показатели	Форма выражения	Формула	Погрешность	Примечание
1. Температура	°С	—	0,1	
2. Цветность	Градусы платино-кобальтовой шкалы	—	1	Зависит от величины цветности
3. Запах	Описательно, баллы	—	—	
4. Прозрачность	По шрифту, по кресту	—	—	
5. Мутность	*мг/л*	—	—	
6. Взвешенные вещества	»	—	—	
7. Зола взвешенных веществ	»	—	—	
8. Жесткость общая	*мг-экв/л*	—	—	
9. Жесткость постоянная	»	—	—	
10. Жесткость устранимая	»	—	—	
11. Щелочность	»	—	—	
12. Кальций	*мг/л*	Ca^{2+}	—	
13. Магний	»	Mg^{2+}	—	
14. Сульфат-ион	»	SO_3^{2-}	—	
15. Хлор-ион	»	Cl^-	—	
16. Азотная кислота	»	NO_3^-	—	
17. Азотистая кислота	»	NO_2^-	—	
18. Аммиак солевой	»	NH_3	—	
19. Аммиак альбуминоидный	»	NH_3	—	
20. Углекислота свободная	»	CO_2	—	
21. Углекислота связанная	»	HCO_3^-	—	
22. Окисляемость	*мг/л* O_2	—	—	
23. Растворенный кислород	*мг/л*	O_2	—	
24. Биохимическое потребление кислорода	»	$БПК_5$	—	
25. Марганец	»	Mn^{2+}	—	
26. Фосфорная кислота	»	PO_4^{3-}	—	
27. Кремний	»	Si	—	
28. Мышьяк	»	As	—	
29. Фтор	»	F	—	
30. Медь	»	Cu^{2+}	—	
31. Цинк	»	Zn^{2+}	—	
32. Свинец	»	Pb^{2+}	—	
33. Сухой остаток	»	—	—	
34. pH	—	—	—	

1.21. В схеме полного санитарно-химического анализа включаются определения, которые приведены в табл. 1. В схему краткого санитарно-химического анализа, осуществляемого ежедневно дежурным контрольным отделением лаборатории, должны входить определения температуры (на месте), цветности, запаха, вкуса и привкуса, прозрачности или мутности, pH, щелочности, окисляемости, содержания железа и хлоридов.

В схеме санитарно-химического анализа следует различать определения физических свойств воды и определение химических соединений, находящихся в воде.

1.22. Физические свойства воды характеризуются такими показателями, как цветность, мутность, запах, вкус; они воспринимаются непосредственно органами чувств при помощи зрения, обоняния, вкусовых ощущений и определяются путем сравнения с условно принятыми эталонами.

1.23. Методы химического анализа воды могут: 1) обнаружить присутствие токсических, вредных и нежелательных соединений; 2) установить состав и количество растворенных в воде соединений и, следовательно, возможность ее хозяйственно-питьевого использования в соответствии с существующими стандартами, нормами и правилами; 3) определить концентрацию и пределы распространения загрязняющих воду соединений (при загрязнении промышленными стоками).

Понятие о растворах

1.24. Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов.

1.25. Масса данного вещества, содержащаяся в определенной массе (или объеме) раствора, выражает концентрацию раствора.

В аналитической практике наиболее употребительны следующие способы выражения концентраций.

1. В процентах, т. е. числом граммов растворенного вещества, находящегося в 100 *г* раствора:

$$\frac{a_1}{a_1 + a_2} 100 = \frac{a_1}{g} 100,$$

где a_1 — количество растворенного вещества, *г*;

a_2 — количество растворителя, *г*;

g — масса раствора, равная $a_1 + a_2$, *г*,

Пример. Вычислить концентрацию раствора карбоната натрия в процентах, если известно, что 25 *г* Na_2CO_3 растворены в 250 *мл* воды.

В данном случае $a_1=25$ *г*, $a_2=VP_0$, где V — объем, а P_0 — плотность растворителя, *г/см*^{3}, следовательно, $a_2=250\cdot 1=250$ *г*, $g=25+250=275$ *г*.

$$\frac{25}{25+250}\,100=\frac{25}{275}\,100=9{,}09\%.$$

2. В единицах нормальности, т. е. числом грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 *л* раствора:

$$C_н=\frac{n}{V}=\frac{a}{ЭV},$$

где a — количество растворенного вещества, *г*;

n — число грамм-эквивалентов;

V — объем раствора, *л*;

$Э$ — эквивалент растворенного вещества.

Обычно готовят 0,1; 0,05 или 0,01 н. растворы, содержащие соответственно 0,1; 0,05 и 0,01 *г-экв* растворенного вещества в 1 *л* раствора. Так как численное значение грамм-эквивалента связано с характером реакции, в которую вступает данное вещество, то поэтому грамм-эквивалент не является постоянным числом.

Для веществ, вступающих в реакции нейтрализации, грамм-эквивалент равен:

$$Э=\frac{M}{n},$$

где M — молекулярный вес данного вещества;

n — число ионов водорода или гидроксила, участвующих в данной реакции.

Пример.

$$Э_{NaOH}=\frac{M_{NaOH}}{1};\quad Э_{Ba(OH)_2}=\frac{M_{Ba(OH)_2}}{2};$$

$$Э_{H_2SO_4}=\frac{M_{H_2SO_4}}{2};\quad Э_{CH_3COOH}=\frac{M_{CH_3COOH}}{1}.$$

Для веществ, вступающих в реакции двойного обмена, грамм-эквивалент равен:

$$Э=\frac{M}{n},$$

где n — число зарядов ионов, обменивающихся в данной реакции.

Пример.

$$2\,AgNO_3 + BaCl_2 = 2\,AgCl + Ba(NO_3)_2;$$

$$Э_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3}}{1}\ ;\ Э_{BaCl_2} = \frac{M_{BaCl_2}}{2}\ .$$

Для веществ, вступающих в реакцию окисления — восстановления, грамм-эквивалент равен:

$$Э = \frac{M}{n}\ ,$$

где n — число электронов, отдаваемых восстановителем или принимаемых окислителем в данной реакции.

Пример. $KMnO_4$ в кислой среде действует сильно окисляющим образом и сам при этом восстанавливается по уравнению

$$KMnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O.$$

В данной реакции эквивалентный вес для $KMnO_4$ будет равен: $\frac{158{,}03}{5} = 31{,}6$ *г*. В щелочной среде восстановление семивалентного марганца идет только до четырехвалентного и присоединяются только три электрона

$$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e \rightarrow MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Эквивалентный вес для $KMnO_4$ в данной реакции будет равен: $\frac{158{,}03}{3} = 52{,}67$ *г*. Как видно, величина грамм-эквивалента для одного и того же вещества может быть разная. Поэтому при определении этой величины необходимо знать ход реакции.

3. В единицах молярности, т. е. числом грамм-молекул вещества, растворенного в 1 *л* раствора:

$$C_м = \frac{m}{V} = \frac{a}{M_{рв}V}\ ,$$

где a — количество растворенного вещества, *г*;

m — число грамм-молекул растворенного вещества;

V — объем раствора, *л*;

$M_{рв}$ — масса 1 моля растворенного вещества (численно равная молекулярному весу), *г-моль*.

Пример. Вычислить молярность раствора ($C_м$) серной кислоты, если известно, что в 500 *мл* раствора содержится 49,04 *г* H_2SO_4.

В данном случае $m = \frac{a}{M_{H_2SO_4}} = \frac{49{,}04}{98{,}08} = 0{,}5$, следовательно

$$C_м = \frac{49{,}04}{98{,}08 \cdot 0{,}5} = \frac{0{,}5}{0{,}5} = 1 \text{ м.}$$

4. Числом молей вещества на 1000 *г* растворителя. Такие растворы называются моляльными:

$$C_{мол} = \frac{m}{l},$$

где m — число молей растворенного вещества;

l — число тысяч граммов растворителя.

5. В произвольной, но точной концентрации, которая не находится в зависимости ни от величины грамм-эквивалента, ни от молекулярного веса, но, отвечая определенному количеству анализируемого вещества, очень удобна для вычисления.

Например, определяется содержание уксусной кислоты в уксусе и для нейтрализации 5 *г* уксуса расходуется 30 *мл* раствора NaOH, 1 *мл* которого нейтрализует точно 0,01 *г* CH_3COOH. 30 *мл* NaOH отвечают, следовательно, $30 \cdot 0{,}01 = 0{,}3$ *г* CH_3COOH. Это количество находится в 5 *г* уксуса, а в 100 *г* содержится $0{,}3 \cdot 20 = 6{,}0$ *г*, т. е. исследованный уксус равен 6%.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

Запах

2.1. Характер и интенсивность запаха воды определяют органолептически.

2.2. Запахи воды по характеру разделяют на две группы:

а) запахи естественного происхождения (от живых и отмирающих в воде организмов, от влияния почвы и т. д.);

б) запахи искусственного происхождения (от промышленных сточных вод, обработки воды реагентами и т. д.).

2.3. Для определения характеров запахов естественного происхождения существует следующая классификация, приведенная в табл. 2.

2.4. Для описания запаха испытуемую воду в объеме 100—150 *мл* наливают в коническую колбу с широким

Таблица 2

Характер запаха	Описание запаха
Ароматический	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточный
Древесный	Мокрой щепы, древесной коры
Землистый	Прелый, гнилостный
Плесневый	Затхлый застойный
Рыбный	Рыбьего жира, рыбы
Сероводородный	Запах тухлых яиц
Травянистый	Запах скошенной травы, сена
Неопределенный	Запах, не подходящий под предыдущие определения

Таблица 3

Балл	Интенсивность запаха	Описание запаха
0	Никакого	—
1	Очень слабый	Запах, который обнаружен не потребителем, но выявлен в лаборатории опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но который можно заметить, если на него укажут
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый
4	Отчетливый	Запах, делающий воду неприятной для питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

горлом, накрывают часовым стеклом, встряхивают вращательным движением в закрытом состоянии, затем определяют характер запаха согласно табл. 2.

2.5. При определении запаха естественного происхождения пользуются шкалой, приведенной в табл. 3.

2.6. Балльные оценки запаха производят:

а) при температуре 15—20°С, т. е. без нагревания (при комнатной температуре);

б) при нагревании до температуры около 60°С. Нагрев испытуемой воды производится в той же колбе, закрытой часовым стеклом. Определение запаха следует производить в течение короткого времени, так как в про-

тивном случае исследователь утомляется, привыкает к запаху и может его не ощущать.

2.7. При определении запахов воды необходимо соблюдать следующие условия: не должно быть каких-либо посторонних запахов в воздухе лаборатории, а также запахов от рук и костюма аналитика.

2.8. Определение интенсивности запаха по порогу разбавления производится следующим образом: готовят воду, не имеющую запаха (перегонкой с последующим перехлорированием воды и фильтрованием дистиллята через фильтр с активным углем). Затем в ряд колб наливают: в первую 199 *мл* воды без запаха, во вторую 198 *мл*, в третью 196 *мл* и т. д. и вносят в первую колбу 1 *мл*, во вторую 2 *мл* и в третью 4 *мл* испытуемой воды. Содержимое колбы перемешивают, закрывают часовым стеклом, нагревают до 60°С и определяют запах. Если при разбавлении в 200 раз запах не ощущается, определяют запах в следующей колбе, где испытуемая вода была разбавлена в 100 раз. Разбавление, при котором еще ощущается запах испытуемой воды, характеризует его интенсивность.

Вкус и привкус

2.9. Определение вкуса и привкуса производится только в чистой воде. Если вода сомнительна в санитарном отношении, вкус и привкус ее определяется после кипячения и охлаждения с соответствующей пометкой в записи анализа: «Вкус определялся в кипяченой воде».

2.10. Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, кислый, сладкий; остальные виды вкусовых ощущений называются привкусами.

Для определения вкуса и привкуса набирают в рот приблизительно 15 *мл* воды и держат во рту несколько секунд, не проглатывая. Отмечают наличие вкуса и привкусов описательно.

2.11. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: хлорный, рыбный, щелочной, железистый, вяжущий, металлический и пр. Интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибалльной системе, так же, как и запах.

Температура

2.12. Определение температуры производится немедленно по выемке пробы или непосредственно в водоеме. Для измерения служит ртутный термометр с делением 0,1°С.

2.13. Для определения температуры на месте взятия пробы воду в количестве не менее 1 *л* наливают в сосуд, температура которого равна температуре испытуемой воды. Нижнюю часть термометра погружают в воду и через 5 *мин* отсчитывают показания термометра, держа его вместе с сосудом на уровне глаз. Стенки сосуда, куда наливают воду, должны быть защищены как от нагревания лучами солнца или другого источника тепла, так и от охлаждения.

2.14. Для измерения температуры поверхностных слоев водоема применяют термометр в оправе (рис. 5) с чашечкой вокруг ртутного шарика, причем отсчет температуры должен производиться после выемки термометра из воды. Термометр должен находиться в воде не менее 5 *мин*

Рис 5 Термометр для измерения температуры воды

2.15. Одновременно с измерением температуры воды следует измерять и температуру воздуха. Температура воздуха при сравнении с температурой водоема в отдельных случаях может указать на специфические факторы (ключи, притоки и т. д.), влияющие на температуру водоемов.

Цветность

2.16. Цветность воды, обусловленная обычно растворенными в ней органическими соединениями и наличием взвешенных веществ, определяется качественно и количественно. Для качественного определения профильтрованную воду наливают в высокий цилиндр из бесцветного стекла; цилиндр ставят на белую бумагу; рядом с ним ставят такой же цилиндр с дистиллированной водой. Воду в цилиндрах рассматривают сверху вниз, сравнивая цвет дистиллированной и исследуемой воды и обозначая цветность: бесцветная, слабо-желтая, зеленоватая, буроватая и т. д

2.17. Количественно цветность определяется сравнением цвета исследуемой воды с цветом стандартных растворов, имитирующих цветность воды; выражается она в условных градусах. В качестве основного стандартного раствора применяют платиново-кобальтовую шкалу.

2.18. Приготовление платиново-кобальтовой шкалы. Отвешивают 1,245 *г* хлорплатината калия (K_2PtCl_6) и 1,01 кристаллического хлористого кобальта ($COCl_2 \cdot 6H_2O$), растворяя их в дистиллированной воде, добавляют 100 *мл* концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки 1 *л*. Цветность такого раствора принимается равной 500°. Приготовленный раствор должен храниться в темном месте и может служить основным для приготовления шкалы цветности в течение года.

2.19. Шкалу готовят из указанного основного раствора в цилиндре Несслера емкостью 100 *мл*, для чего берут различное количество раствора и доводят до 100 *мл* дистиллированной водой, как указано в табл. 4.

Таблица 4

Приготовление шкалы цветности

Количество стандартного раствора, *мл*	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
Количество дистиллированной воды, *мл*	100	99	98	97	96	95	94	93	92	90	88	86	84
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80

Цилиндры Несслера должны быть выполнены из бесцветного стекла, иметь одинаковый диаметр и высоту (рис. 6). Шкала цветности хранится в темноте. Цилиндры необходимо закрыть пробками. Через 2—3 месяца требуется возобновить шкалу из основного раствора.

2.20. Для определения цветности в цилиндр Несслера наливают 100 *мл* испытуемой воды и, просматривая сверху на белом фоне, отыскивают в шкале тот стандартный раствор, с которым совпадает окраска испытуемой воды.

2.21. Цветность выражают в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Цветность от 1 до 50 выражается с

точностью до 2, от 51 до 100 — с точностью до 5, от 101 до 250 — с точностью до 10 и от 251 до 500 — с точностью до 20 *град.*

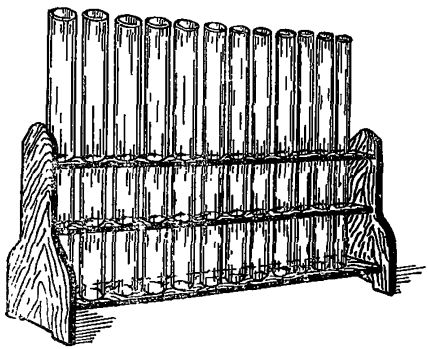


Рис. 6. Штатив с цилиндрами для определения цветности воды

2.22. При отсутствии химически чистого хлорплатината калия шкала готовится следующим образом: 0,5 *г* платины растворяют в царской водке и удаляют азотную кислоту повторными выпариваниями досуха с прибавлением избытка соляной кислоты. По удалении азотной кислоты полученный сухой остаток растворяют в воде вместе с 1,01 *г* хлористого кобальта, как описано в п. *2.18*. Цветность полученного таким образом стандарта равняется 500 *град*. При отсутствии хлорплатината калия и платины шкала может быть изготовлена по следующему способу.

Готовят два раствора.

Раствор № 1 (основной). 0,0875 *г* двухромовокислого калия и 2 *г* сернокислого кобальта растворяют отдельно, затем смешивают оба раствора, прибавляют 1 *мл* химически чистой серной кислоты (уд. вес. 1,84) и доводят дистиллированной водой до 1 *л*. Этот раствор отвечает цветности 500 *град.*

Раствор № 2. 1 *мл* химически чистой серной кислоты (уд. вес 1,84) доводят дистиллированной водой до 1 *л*. Смесь растворов № 1 и 2 в соотношениях, приведенных в табл. 5, дает шкалу цветности.

Таблица 5

Растворы, *мл*		Цветность, градусы	Растворы, *мл*		Цветность, градусы
№ 1	№ 2		№ 1	№ 2	
1	2	3	1	2	3
0	100	0	6	94	30
1	99	5	8	92	40
2	98	10	10	90	50
3	97	15	12	88	60
4	96	20	14	86	70
5	95	25	16	84	80

2.23. Шкалу следует хранить в темноте. Цилиндры должны быть закрыты пробками. Через 2—3 месяца требуется возобновление шкалы.

Способ определения и обозначения цветности тот же, что при платиново-кобальтовой шкале.

Прозрачность

2.24. Прозрачность воды находится в обратной зависимости от находящихся в ней взвешенных веществ. Поэтому для потребителя прозрачность воды является показателем ее доброкачественности.

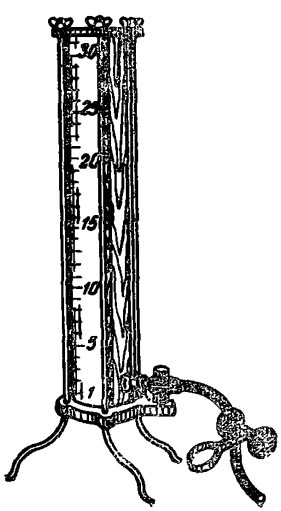


Рис. 7. Цилиндр для определения прозрачности воды

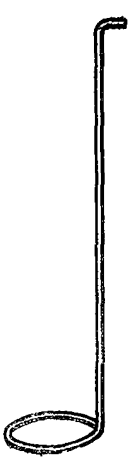


Рис. 8. Кольцо для определения прозрачности воды

2.25. Определение прозрачности по шрифту. Простым и наиболее распространенным методом является определение прозрачности воды при помощи цилиндра (рис. 7), снабженного объемным плоским, хорошо отшлифованным дном, удерживаемым через резиновую прокладку металлическими застежками. Цилиндр градуирован на сантиметры, начиная от дна (от 1 до 30 *см*).

2.26. Определение прозрачности следует проводить по возможности быстро после взятия пробы, так как со временем она может измениться. К определению прозрачности приступают после выделения из воды всех пузырьков воздуха. Испытуемую воду перед определением хорошо взбалтывают и наливают в цилиндр на высоту, предположительно отвечающую прозрачности воды. Под цилиндр на расстоянии 4 *см* от дна кладут стандартный шрифт (см. приложение) и смотрят на него через столб налитой воды около окна (но не на солнце). При этом шрифт должен свободно читаться Если же шрифт не читается свободно, часть воды нужно слить, пользуясь спускным тубусом.

2.27. Высота столба воды в цилиндре, выраженная в сантиметрах, при которой чтение шрифта еще возможно, будет определять ее прозрачность.

2.28. Прозрачность по шрифту, определяемая в цилиндрах Снеллена, выражается в сантиметрах высоты столба с точностью до 0,5 *см*. По окончании определения цилиндр опорожняют и ополаскивают чистой водой.

2.29. Определение прозрачности по кольцу. При отсутствии цилиндра Снеллена определять прозрачность воды можно по кольцу. Для этого берут проволоку диаметром 1—2 *мм* и на одном ее конце делают кольцо диаметром 1—1,5 *см* (рис. 8). Исследуемую воду наливают в бутыль или цилиндр из светлого или прозрачного стекла. Проволочное кольцо погружают в воду до тех пор, пока очертания его станут невидимыми. После этого при помощи линейки отмечают в сантиметрах ту глибину, на которой кольцо вновь станет видимым при поднимании его в сосуде. Вода во время опыта должна находиться в неподвижном состоянии. Полученные результаты можно перевести на показания по стандартному шрифту.

2.30. Определение прозрачности по кресту. В практике водопроводных станций прозрачность определяют по кресту Прибор для определения прозрачности (рис. 9)

состоит из стеклянной трубки диаметром 3 *см*, градуированной по высоте в сантиметрах. Нижний конец трубки закрыт резиновой пробкой, снабженной спускным отверстием с зажимом.

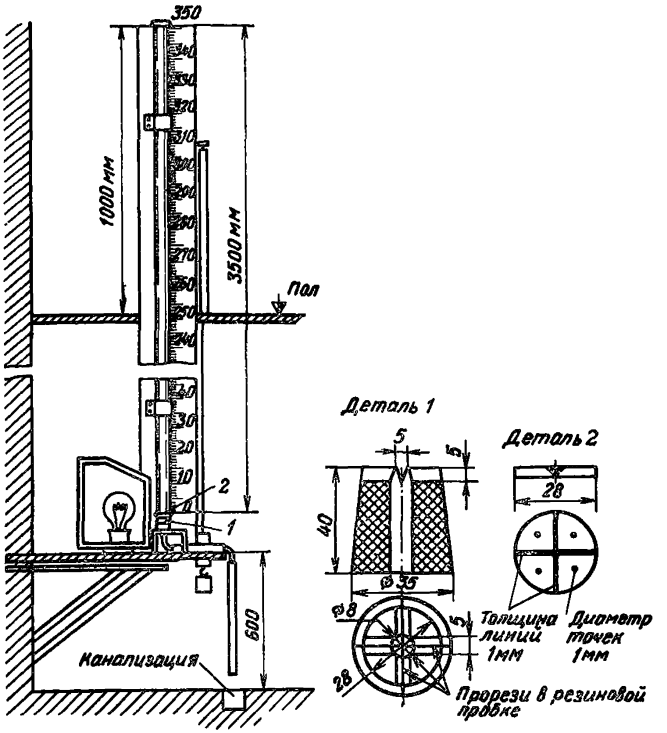


Рис. 9. Прибор для определения прозрачности воды по кресту

На дне трубки, т. е. на пробке, помещается белый фарфоровый диск с черными линиями креста шириной 1 *мм* с четырьмя черными точками диаметром 1 *мм*.

Необходимо иметь либо несколько трубок длиной от 50 до 320 *см*, либо сделать стеклянную трубку составной из отдельных частей, например по 1 *м*, соединенных резиновыми трубками.

Белый фарфоровый диск, независимо от типа прибора, освещается искусственно при помощи электрической лампочки 300 *вт*, расположенной книзу.

2.31. В зависимости от предполагаемой прозрачности более или менее длинную трубку прибора наполняют исследуемой водой до тех пор, пока не исчезнут из воды четыре точки, но еще отчетливо будут видны штрихи креста. Наблюдения ведутся сверху. Глаз наблюдателя должен быть расположен над концом трубки на расстоянии 5 *см*. Степень прозрачности воды выражается в сантиметрах высоты столба воды.

2.32. Определение прозрачности воды в водоеме. Для определения прозрачности воды непосредственно в водоеме пользуются методом Секки. Белый эмалированный диск опускается на бичевке в водоем и отмечают глубину в сантиметрах в моменты исчезновения (когда его опускают) и появления (когда его поднимают). Среднее из этих двух наблюдений является показателем прозрачности воды в водоеме.

Мутность

2.33. Мутность воды зависит от присутствия в воде мелких частиц, способных оставаться в водной среде во взвешенном состоянии, и является величиной, обратной прозрачности. При большом содержании в воде взвешенных веществ (более 2 *мг/л*) для характеристики воды вполне достаточно определять прозрачность. При содержании взвешенных веществ менее 2 *мг/л* определение прозрачности затруднительно из-за необходимости применения трубок большой длины. В этих случаях пользуются определением мутности, которое заключается в сравнении мутности испытуемой воды с мутностью стандарта, содержащее определенное количество взвешенных веществ.

2.34. Определение мутности производится в мутномере Бейлиса, в котором синий цвет пропускается снизу вверх через плоское дно стеклянных цилиндров с испытуемой водой и со стандартным раствором мутности при одновременном боковом их освещении белым светом от электрической лампочки.

2.35. При определении мутности ниже 2 *мг/л* пользуются цилиндром длиной 750 *мм* и диаметром 28 *мм*.

Мутность больше 2 *мг/л* также можно определять в прборе Бейлиса, при этом цилиндры должны быть длиной 300—400 *мм*, а весь мутномер должен быть соответственно сконструирован.

2.36. Мутномер Бейлиса (рис. 10) представляет собой закрытый ящик длиной 80 *см*, шириной 20—22 *см*. С одной стороны, где находятся цилиндры, высота ящика равна 80 *см*, с другой 30 *см*. Крышка ящика у высокой стороны прибора укреплена на 20 *см* горизонтально,

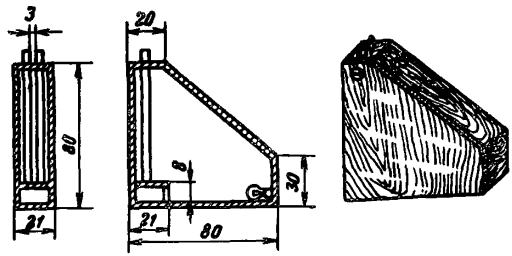


Рис. 10. Мутномер Бейлиса

а далее под углом следует открывающаяся ее часть, укрепленная на петлях. На горизонтальной части прибора имеются два круглых отверстия, расположенных на расстоянии 3 *см* один от другого. Они предназначаются для цилиндров, которые должны выступать над уровнем крышки на 5—6 *см*.

В нижней части ящика цилиндры упираются в края круглых отверстий, сделанных в небольшой полке, расположенной на расстоянии 8 *см* от дна и закрытой спереди темно-синим стеклом. У противоположной стенки ящика помещается источник света — лампа в 300 *Вт*. Луч света, проходя через синее стекло, направляется через дно в цилиндры, которые одновременно освещаются непосредственно от лампы боковым светом, и идет к глазу наблюдателя.

Ящик возле лампы обит железом и выкрашен в белый цвет. Свет внутри прибора включается только во время работы. Иначе это неизбежно вызовет повышение температуры, выделение пузырьков воздуха на внутренних стенках цилиндров и отпотевание наружных стенок, что помешает исследованию.

2.37. Приготовление эталонных растворов. Для приготовления эталонов инфузорную землю или каолин просеивают предварительно через шелковое сито (диаметр отверстий 0,1 *мм*). Навеску в 25—30 *г* хорошо взбалты-

вают в 3—4 *л* дистиллированной воды и оставляют в покое на 24 *ч*. При этом взвешенные частицы более крупных размеров осаждаются, а мельчайшие частицы остаются во взвешенном состоянии. Через 24 *ч* отбирают сифоном, не взмучивая осадка, среднюю неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают и снова оставляют в покое на 24 *ч*. После этого снова отбирают среднюю неосветлившуюся часть жидкости и т. д. Это повторяют до тех пор, пока не будет извлечена муть, не осевшая в течение суток.

Собранную таким образом суспензию переносят в сосуд, дают отстояться в течение трех суток и затем удаляют жидкость над осадком, содержащую самые мелкие частицы. Из оставшихся в осадке частиц приготовляют основной эталонный раствор мутности.

Для этого переносят полученный осадок в широкий сосуд или кристаллизационную чашку (во избежание отражения от боковых стенок) и приливают дистиллированную воду, перемешивая ее и давая ей затем успокоиться. Это продолжается до тех пор, пока блестящая платиновая проволока диаметром 1 *мм* и длиной видимой части 30 *мм*, погруженная горизонтально в постепенно разбавляемый раствор, не начнет исчезать из поля зрения наблюдателя на глубине 100 *мм*.

Проволока укрепляется перпендикулярно деревянному стержню длиной 1,22 *мм*, у верхнего конца которого на расстоянии 1,2 *м* от платиновой проволоки имеется кольцо, через которое наблюдают за исчезновением проволоки.

2.38. Приготовленный таким образом эталонный раствор мутности консервируют сулемой (1 *мл* насыщенного раствора сулемы на 1 *л* раствора) и проверяют окончательно весовым путем на содержание взвешенных веществ. Определение взвеси производится следующим образом: 250—500 *мл* эталонного раствора пропускают через промытый беззольный фильтр. Осадок высушивают и прокаливают до постоянной массы. Если содержание взвеси в растворе оказывается выше или ниже 100 *мг/л*, то раствор или разбавляют по расчету дистиллированной водой, или ему дают отстояться в течение трех суток, а затем отливают определенный по расчету объем воды для получения основного эталонного раствора мутности, равного 100 *мг/л*.

2.39. Основной эталонный раствор мутности, консервированный сулемой, сохраняет годность в продолжение нескольких месяцев. Перед употреблением основной эталонный раствор хорошо взбалтывают и точно отмеренные количества разбавляют дистиллированной водой с нулевой мутностью. Все рабочие растворы консервируют сулемой из расчета 1 *мл* насыщенного раствора сулемы на 1 *л* раствора.

2.40. Применяют следующие эталонные растворы мутности с содержанием взвеси: 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,4 и т. д. до 2 *мг/л* с интервалом через 0,2 *мг/л*.

2.41. Для определения мутности по Бейлису вместо стандартных (жидких) растворов, приготовление кото-

Таблица 6

Таблица перевода прозрачности по кресту на мутность

Прозрачность, *см*	Мутность, *мг/л*	Прозрачность, *см*	Мутность, *мг/л*	Прозрачность, *см*	Мутность *мг/л*	Прозрачность, *см*	Мутность, *мг/л*	Прозрачность, *см*	Мутность, *мг/л*
3,5	270	21,0	43,3	50,0	18,2	79,0	11,6	130	7,15
4,0	235	22,0	41,4	51,0	17,9	80,0	11,45	132	7,05
4,5	205	23,0	39,6	52,0	17,6	81,0	11,3	134	6,9
5,0	185	24,0	38,0	53,0	17,3	82,0	11,05	136	6,8
5,5	170	25,0	36,5	54,0	17,0	83,0	11,0	138	6,7
6,0	155	26,0	35,1	55,0	16,7	84,0	10,85	140	6,6
6,5	142	27,0	33,8	56,0	16,4	85,0	10,7	145	6,3
7,0	130	28,0	32,6	57,0	16,1	86,0	10,35	150	6,1
7,5	122	29,0	31,5	58,0	15,8	89,0	10,3	155	5,9
8,0	114	30,0	30,5	59,0	15,5	90,0	10,1	160	5,75
8,5	107	31,0	29,5	60,0	15,2	92,0	9,9	165	5,6
9,0	102	32,0	28,6	61,0	15,0	94,0	9,7	170	5,45
9,5	97	33,0	27,7	62,0	14,8	96,0	9,5	175	5,3
10,0	92	34,0	26,9	63,0	14,6	98,0	9,3	180	5,15
10,5	87	35,0	26,1	64,0	14,4	100,0	9,1	185	5,0
11,0	83	36,0	25,4	65,0	14,2	102,0	8,9	190	4,85
11,5	79	37,0	24,8	66,0	14,0	104,0	8,7	195	4,75
12,0	76	38,0	24,2	67,0	13,8	106,0	8,5	200	4,6
12,5	73	39,0	23,6	68,0	13,6	108,0	8,3	210	4,40
13,0	70	40,0	23,0	69,0	13,4	110,0	8,2	220	4,20
13,5	67,5	41,0	22,4	70,0	13,2	112,0	8,1	230	4,0
14,0	65,0	42,0	21,8	71,0	13,0	114,0	8,0	240	3,85
14,5	63,0	43,0	21,2	72,0	12,8	116,0	7,9	250	3,7
15,0	61,0	44,0	20,7	73,0	12,6	118,0	7,75	260	3,55
16,0	56,4	45,0	20,2	74,0	12,4	120,0	7,76	270	3,45
17,0	53,1	46,0	19,7	75,0	12,2	122	7,55	280	3,30
18,0	50,4	47,0	19,3	76,0	12,05	124	7,45	290	3,20
19,0	48,0	48,0	18,9	77,0	11,9	126	7,35	300	3,10
20,0	45,5	49,0	18,5	78,0	11,75	128	7,25	310	3,00

рых длительно и трудоемко, пользуются стеклянными эталонами. Их приготовляют нанесением на стекла слоя желатины, к которой добавляют сернокислый барий ($BaSO_4$), и тарируют по стандартным растворам мутности. Набор таких стекол вставляют в круглые отверстия деревянного диска и применяют при определении мутности, сравнивая с ними мутность испытуемой воды.

2.42. Для выполнения определения цилиндры до краев наполняют исследуемой водой, дают выделиться пузырькам воздуха и через 5—10 *мин* определяют мутность. Затем его ставят в прибор рядом с цилиндром, наполненным дистиллированной водой (с нулевой мутностью). Деревянный диск с набором стеклянных эталонов вращают над цилиндром, в который налита дистиллированная вода, до совпадения мутности одного из стеклянных эталонов с мутностью исследуемой воды. Величину мутности выражают в *мг/л*.

2.43. Для выражения мутности воды, определяемой в *мг/л*, через прозрачность в сантиметрах пользуются переводной табл. 6.

Взвешенные вещества

2.44. Определение взвешенных веществ может быть произведено путем фильтрации или способом центрифугирования. При анализе питьевой воды и источников водоснабжения наиболее распространенным является способ фильтрации через тигель с асбестом. При малом содержании взвесей хорошие результаты дает способ фильтрации через мембранные фильтры, имеющие большую фильтрующую поверхность и определенный диаметр пор. Фильтрование некоторых вод, несмотря на применение разрежения, сильно затягивается, при этом могут происходить изменения в результате биологических и химических процессов (выпадение карбонатов, гидратов). В таких случаях преимущество имеет способ центрифугирования.

2.45. Для определения взвешенных веществ воду фильтруют через тигель с перфорированным дном. Тигель Гуча со слоем асбеста высушивают в термостате при 105°С до постоянной массы. Затем фильтруют через тигель 1 *л* воды (при большой мутности фильтруют меньший объем воды), высушивают до постоянной массы при 105°С с охлаждением в эксикаторе. Разница в массе дает количе-

ство взвешенных веществ в воде, выражаемое в миллиграммах на 1 *л*.

2.46. При определении потерь от прокаливания тигель со взвешенными веществами выдерживают при *t* более 400°С, предпочтительно в электрическом муфеле, до постоянной массы. Находят разницу в массе до и после прокаливания. В случае, когда не требуется определять потерю при прокаливании, удобно вести фильтрование через тигли с пористой стеклянной массой на дне или производить определение при помощи центрифугирования.

2.47. Определение содержания взвешенных веществ при помощи мембранных фильтров удобно производить

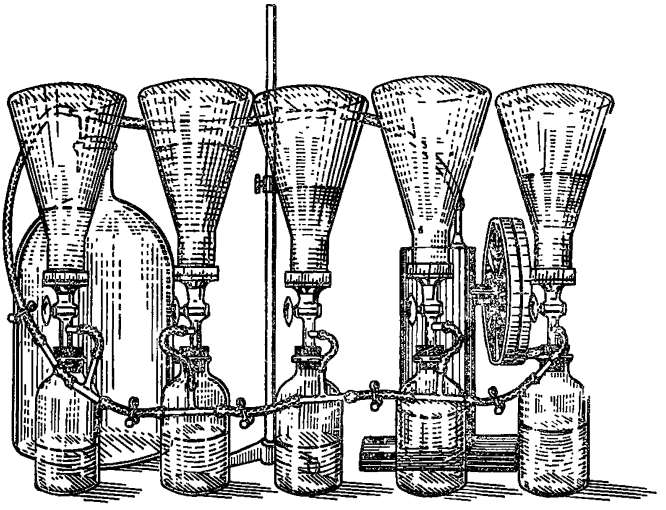


Рис. 11. Установка для определения взвешенных веществ

используя для этого аппарат Гольдмана со стеклянной воронкой, который применяется для бактериологического анализа (рис. 11). Следует применять планктонные фильтры № 4 со средним диаметром пор 0,4 *мк*.

2.48. Фильтры перед употреблением протирают ватой и помещают в стакан с дистиллированной водой, нагревают и кипятят 15 *мин*, выливают воду, снова наливают 50 *мл* дистиллированной воды и кипятят повторно. Влажный фильтр помещают в стеклянный бюкс, предва-

рительно доведенный до постоянной массы, слегка подсушивают на воздухе, помещают в сушильный шкаф с температурой 100—105°С, для этого требуется 2—3 *ч*. При хранении в эксикаторе высушенные фильтры сохраняют постоянную массу до трех недель.

2.49. Для определения взвешенных веществ закладывают фильтр в насадку и фильтруют при разрежении отмеренный объем воды (при содержании взвеси 1—10 *мг/л* берут 500—1000 *мл*). Для разрежения удобно использовать ручной масляный насос Комовского с 10-литровой бутылью в качестве буфера, применяя для учета разрежения ртутный манометр простейшего устройства. В зависимости от качества воды фильтрация, обычно занимающая 1—2 *ч*, иногда затягивается до 10 *ч*.

При замедленной фильтрации происходит частичное прилипание взвеси к стенкам сосуда, поэтому перед окончанием фильтрации следует протереть внутренние стенки воронки стеклянной палочкой с резиновым наконечником, обмыв по окончании фильтрации стенки и палочку дистиллированной водой.

По окончании фильтрации осторожно вынимают фильтр из насадки, помещают в бюкс и высушивают до постоянной массы при температуре 100—105°С.

2.50. Содержание взвешенных веществ X в *мг/л* высчитывают по формуле

$$X = \frac{(B-A)\,1000}{V},$$

где B — масса фильтра с осадком, *мг;*

A — масса фильтра до работы, *мг;*

V — количество испытуемой воды, взятое для определения, *мл.*

2.51. Определение взвешенных веществ методом центрифугирования производится в стеклянных пробирках с коническим оттянутым концом. В высушенную при 105°С до постоянной массы и взвешенную пробирку наливают воду и центрифугируют (3000 *об/мин* в течение 15 *мин.*). Затем жидкость над осадком сливают сифоном, вновь наливают новую порцию испытуемой воды в ту же пробирку и центрифугируют. Операции повторяют несколько раз до тех пор, пока вся взятая для определения взвешенных веществ вода не будет подвергнута такой обработке. Затем смывают остатки со стенки пробирки дис-

тиллированной водой, взмучивая осадок, и снова центрифугируют; слив воду над осадком, повторяют операцию промывания второй раз, после чего пробирку с осадком высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 105°С. Разница между результатом последнего взвешивания и массой высушенной стеклянной пробирки является массой взвешенных веществ во взятом для исследования объеме воды.

Примечание Разность между массой сухого остатка нефильтрованной и отфильтрованной порции воды также может служить основанием для вычисления содержания взвешенных веществ при их высоком содержании (более 10 *мг/л*)

Преимуществом этого способа определения взвешенных веществ является сравнительная быстрота, простота операций и большая устойчивость получаемых данных в случаях, когда при фильтровании происходит выпадение осадков из раствора (гидраты, карбонаты).

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

Щелочность

3.1. Щелочность воды зависит от растворенных в ней бикарбонатов и карбонатов. Они могут вступать в реакцию с соляной кислотой, образуя хлористые соли·

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2;$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

3.2. Щелочность воды выражается количеством миллилитров нормального раствора соляной кислоты, затрачиваемых на разложение бикарбонатов и карбонатов, находящихся в 1 *л* воды. Она определяется титрованием 100 *мл* исследуемой воды 0,1 н. раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. Необходимое для этого число миллилитров данного раствора кислоты и выражает собой щелочность, так как она равна числу миллилитров нормального раствора кислоты, которое расходуется на титрование 1 *л* воды.

3.3. Щелочность может быть выражена в миллиграмм-эквивалентах и градусах. 1 *мг-экв* щелочности соответствует 2,8 *мг* окиси кальция, т. е. такому количеству, которое связывает 1 *мл* 0,1 н. раствора соляной кислоты; иначе говоря, число миллилитров 0,1 н. раствора кислоты, затрачиваемых на титрование, совпадает с количеством

миллиграмм-эквивалентов щелочности. Градус щелочности соответствует содержанию 1 *мг* CaO в 100 *мл* воды, или 10 *мг* в 1 *л*.

3.4. Реактивами для определения щелочности служат: 1) 0,1 н. и $^1/_{28}$ н. растворы соляной кислоты. Для установления поправочного коэффициента $^1/_{28}$ н.раствора соляной кислоты берут 0,8611 *г* буры, растворяют в дистиллированной воде и доливают в мерной колбе до 100 *мл*. Определение производят обычным способом;

2) 1%-ный спиртовый раствор фенолфталеина;

3) смешанный индикатор, получаемый растворением в 1 *л* дистиллированной воды 1 *г* метилового оранжевого и 2,5 *г* индиго-кармина (индикатор В).

3.5. Определение общей щелочности основано на реакции образования нейтральных солей при титровании пробы воды кислотой в присутствии смешанного индикатора В, дающего переход окраски при pH=3,7.

3.6. Для определения раздельного содержания бикарбонатов, карбонатов и гидратов применяются два метода.

1. Проба воды титруется соляной кислотой сначала в присутствии индикатора фенолфталеина, дающего переход окраски при pH=8,3, а затем в присутствии смешанного индикатора В. При титровании в присутствии фенолфталеина протекают следующие реакции:

$$OH^- + H^+ = H_2O;$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-.$$

При дальнейшем титровании в присутствии смешанного индикатора В идет реакция

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows \underset{CO_2}{\uparrow} + H_2O.$$

На основе титрования в присутствии фенолфталеина и индикатора В можно сделать расчет содержания в воде бикарбонатов и карбонатов при pH воды менее 9,5, если удвоенный расход кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, меньше общего количества кислоты, израсходованного с начала определения до перехода окраски смешанного индикатора В.

2. В остальных случаях определение бикарбонатов, карбонатов и гидратов следует производить по номограмме (рис. 12), руководствуясь данными общей щелочности воды и pH.

3.7. Полученные по номограмме результаты верны при общем содержании солей не выше 20 *мг/л*; иначе необходимо внести поправки согласно приведенным ниже таблицам. Окончательные значения щелочности бикарбонатной, карбонатной и гидратной находят по формулам:

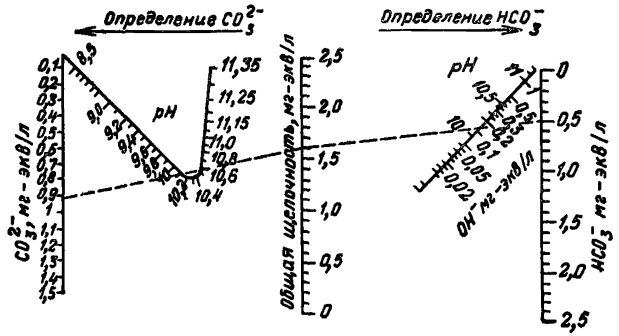


Рис. 12. Номограмма для определения трех форм щелочи (HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-)

$$БЩ = \beta\,(БЩ),$$
$$КЩ = \gamma\,(КЩ);$$
$$ГЩ = \delta\,(ГЩ),$$

где *БЩ*, *КЩ* и *ГЩ* — искомые бикарбонатная, карбонатная и гидратная щелочности исследуемой воды; (*БЩ*), (*КЩ*) и (*ГЩ*) — значения бикарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности, определенные по номограмме (рис. 12); β, γ, δ — поправочные коэффициенты по табл. 7, 8 и 9.

Таблица 7

Значение коэффициента β

pH	Плотный остаток, *мг/л*					
	50	100	200	300	400	500
8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
9	0,99	0,99	0,98	0,97	0,97	0,96
10	0,98	0,95	0,90	0,87	0,85	0,83
11	0,96	0,91	0,84	0,80	0,76	0,73

Таблица 8

Значение коэффициента γ

pH	Плотный остаток, *мг/л*					
	50	100	200	300	400	500
8	1,04	1,11	1,25	1,24	1,33	1,39
9	1,04	1,09	1,18	1,24	1,30	1,34
10	1,02	1,05	1,09	1,12	1,14	1,16
11	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,02

Таблица 9

Значение коэффициента δ

Плотный остаток, *мг/л*					
50	100	200	300	400	500
1,03	1,06	1,10	1,13	1,16	1,19

3.8. Определение щелочности воды при использовании смешанного индикатора В и фенолфталеина протекает следующим образом.

К 100 *мл* исследуемой воды, налитой пипеткой в коническую колбу, добавляют три капли раствора фенолфталеина. При появлении розовой окраски пробы воды титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

После этого в ту же пробу добавляют пять капель смешанного индикатора В и продолжают титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. При титровании зеленая окраска от первой капли меняется на серую, а от следующей — на фиолетовую. Титрование считается законченным при переходе окраски в фиолетовый цвет.

Записывают число миллилитров 0,1 н. раствора HCl, израсходованных на титрование с фенолфталеином и на все титрование (с фенолфталеином и смешанным индикатором В).

Примечание. В случае необходимости определения щелочности с погрешностью менее 0,1 *мг-экв/л* титрование ведут с выдуванием углекислоты воздухом в следующем порядке. Пробу, оттитрованную до перехода окраски, продувают воздухом в течение 3—

5 *мин.* Если при этом возвращается первоначальная окраска, то пробу дотитровывают и вновь продувают воздухом. Титрование считают законченным, если окраска после продувания не изменяется.

3.9. Если при титровании расход 0,1 н. раствора HCl оказался менее 0,4 *мл*, то титрование повторяют $^1/_{28}$ н. раствором ее (при водах с общей щелочностью меньше 0,35 *мг-экв/л*).

3.10. Общую щелочность воды в *мг-экв/л* (*ОЩ*) при титровании 0,1 н. раствором HCl вычисляют по формуле

$$ОЩ = Ka,$$

где K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
a — полное количество 0,1 н. раствора HCl в миллилитрах, израсходованное на титрование 100 *мл* воды.

Примечания: 1. Определение щелочности воды следует производить по возможности немедленно после взятия пробы.

2. Если прозрачность воды ниже 20 *см* по стандартному шрифту, то воду отстаивают в закрытом сосуде, пока прозрачность будет не ниже 20 *см*.

3. Методы определения бикарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности, изложенные выше, неприемлемы в отношении вод, обладающих цветностью более 40 *град* платино-кобальтовой шкалы.

Кислотность

3.11. Кислотность природных вод обусловливается чаще всего наличием углекислоты, реже встречаются другие минеральные и органические кислоты; кислотность воды может вызываться также наличием гидролитических кислых солей.

3.12. Применяемые реактивы: 1) 0,1 н. раствор едкого натра: 2) 0,05%-ный раствор метилового оранжевого — 0,5 *г* в 1 *л* воды.

3.13. Для определения минеральных кислот 100 или 50 *мл* испытуемой пробы воды помещают в эрлеймейеровскую колбу, добавляют 3 капли метилового оранжевого и титруют на белом фоне 0,1 н. едким натром до исчезновения розового оттенка. В присутствии солей железа и алюминия получаются значительные ошибки в сторону преувеличения. В этих случаях можно вводить поправку на кислотность, вызываемую гидролитическими кислыми солями, исходя из их содержания.

Активная реакция (pH)

3.14. Согласно классической теории электролитической диссоциации, произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов представляет при данной температуре постоянную величину — константу диссоциации воды:

$$(H^+)\cdot(OH^-) = K_w = 10^{-14,14} \text{ при } 18\,^\circ C,$$

где знак ( ) обозначает молярные концентрации. Условие нейтральности воды и водных растворов — равенство концентрации водородных и гидроксильных ионов. Следовательно, в кислых растворах

$$(H^+) > 10^{-7,07},\ (OH^-) < 10^{-7,07};$$

в нейтральных растворах

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7,07};$$

в щелочных растворах

$$(H^+) < 10^{-7,07},\ (OH^-) > 10^{-7,07}.$$

3.15. Принимая, согласно предложению Серенсена, $lg/H^+/ = pH$, имеем:

в кислом растворе $pH < 7,07$;
в нейтральном растворе $pH = 7,07$;
в щелочном растворе $pH > 7,07$.

Примечание. С развитием термодинамической теории активности выяснилось, что при электрическом методе определения pH в водородной цепи получают не «концентрацию» водородного иона, а его «активность» в данном растворе, т. е. ту эффективную концентрацию, которую этот ион имел бы, если бы он подчинялся законам идеальных газов. Серенсеном было принято, по данным электропроводности, что pH раствора 0,1 н. HCl в 0,09 н. KCl равно 2,038, откуда была вычислена и стандартная величина потенциала децинормального каломельного электрода, равная 0,3380 *в* при 18°C. С развитием теории активности было найдено, что истинная величина pH децинормальной HCl в 0,09 н. KCl равна 2,075, а отсюда величина потенциала децинормального каломельного электрода равна 0,3353 *в* при 18°C (относительно нормального водородного электрода).

3.16. Значения pH, вычисленные по этим последним величинам, представляют собой истинные показатели активности водородного иона и обозначаются часто paH. Величины же pH, вычисленные на основе потенциала децинормального каломельного электрода, равного 0,3380 *в*, и pH = 0,01 н. HCl в 0,09 н. KCl с потенциалом,

равным 2,038, представляют собой условные единицы Серенсена и обозначаются обычно как pH, без всяких значков. Эти условные единицы Серенсена, принятые Кларком, используются в большинстве гидрохимических работ и приняты в настоящих «Стандартных методах» для сохранения преемственности с громадным накопленным ранее материалом по pH. Величины pH и paH связаны следующим соотношением: paH = pH + 0,04.

3.17. Колориметрическое определение pH (по Серенсену). Принцип определения pH состоит в том, что если два водных раствора при прибавлении соответствующего индикатора дают одинаковую окраску, то и pH этих растворов в первом приближении одинаков. Для практического определения pH к определенной порции испытуемой воды прибавляют соответственный индикатор. Полученную окраску сравнивают с окраской, появляющейся с тем же индикатором, в ряде стандартных буферных растворов, имеющих различные величины pH. Если испытуемая окраска неодинакова с окрасками стандартных растворов, то точную величину pH определяют визуальным интерполированием между двумя ближайшими буферными растворами.

3.18. Равенство окрасок определяет равенство pH двух растворов только в том случае, если концентрации нейтральных солей и температуры обоих растворов также одинаковы. В противном случае электрометрически устанавливают соответственную поправку pH стандартных растворов, служащих для определения pH в методе Серенсена. Однако при тщательном изготовлении буферных растворов из химически чистых, хорошо перекристаллизованных реактивов разница между теоретическими и экспериментальными величинами pH, найденными при установке растворов, не превосходит 0,02—0,03 pH (обычно в кислую сторону). Величиной этой ошибки при санитарных исследованиях можно пренебречь, и электрометрическая проверка буферных растворов в этих случаях отпадает.

3.19. Для определения pH испытуемой воды используются следующие реактивы.

Для подавляющего большинства природных вод по своему диапазону достаточны две системы буферных растворов — боратные смеси Палича и фосфатные смеси Серенсена. Для очень щелочных вод (вода стоячих водоемов при цветении планктона и при очень сильном

развитии макрофитов) удобной является смесь растворов буры и едкого натра, для очень кислых (болотные воды) — фосфатно-цитратные смеси Мак-Ильвена.

Боратно-щелочные буферные растворы Серенсена составляются из децинормального раствора буры и децинормального раствора едкого натра.

Децинормальный раствор буры представляет собой 19,108 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в 1 *л* раствора. Чистую десятиводную буру получают из буры троекратной перекристаллизацией. Выпадение кристаллов должно происходить при температуре не выше 50—55° С, так как при *t* выше 56° С вместо призматической десятиводной буры выпадает октаэдрическая пятиводная бура $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$. Сушку перекристаллизованной буры, согласно Кольтгофу и Сендэлу, лучше всего производить в эксикаторе над смесью насыщенного раствора дигидрата бромистого натрия с избытком твердой соли. При 20° С относительная упругость водяного пара, насыщенного раствора $NaBr \cdot 2H_2O$ равна 0,59, в то время как десятиводная бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ устойчива в пределах относительной упругости водяного пара 0,99—0,39. Сушка перекристаллизованной буры может быть с успехом произведена и на открытом воздухе, если только относительная влажность воздуха не ниже 39%.

Содержание воды в десятиводной буре равно 47,21%. Контрольное определение содержания воды производят высушивая навеску буры сначала в платиновом тигле на водяной бане, потом при 200° С и, наконец, в электрической печи при 700—800° С. Последние следы воды удаляются с трудом. Растворимость буры в воде: 1,3 *г* при 0° С; 1,6 *г* при 10° С; 2,7 *г* при 30° С; 9,5 *г* при 50° С; 12,4 *г* в 100 *г* раствора при 55° С.

Децинормальный раствор едкого натра готовится из 100 *г* едкого натра, растворенного в 100 *мл* дистиллированной воды в эрленмейеровской колбе (желательно иенского стекла или пайрекс). Горлышко колбы закрывают оловянной фольгой и раствор оставляют стоять на ночь. Отстоявшийся от карбонатов раствор фильтруют через плотный стеклянный фильтр с отсасыванием. При отсутствии стеклянного фильтра Кларк рекомендует фильтрацию через обработанный бумажный фильтр на бюхнеровской воронке. Из плотной фильтровальной бумаги вырезают кружок подходящего диаметра, обрабатывают теплым крепким 1:1 раствором едкого натра в

течение нескольких минут. Едкий натр сливают, бумагу промывают — сначала абсолютным спиртом, потом разбавленным и, наконец, большими количествами дистиллированной воды. Кружок кладут в бюхнеровскую воронку и избыток воды слегка отсасывают, причем бумага не должна быть высушенной током воздуха. После этого воронку осторожно (с середины) заливают крепким раствором едкого натра и последний осторожно отсасывают. Прозрачный фильтрат быстро разбавляют дистиллированной не содержащей CO_2 водой до концентрации несколько выше нормальной и затем после предварительного титрования уже точно устанавливают на нормальную концентрацию. 0,1 н. раствор получают разбавлением нормального раствора водой, не содержащей CO_2.

Весьма удобна заблаговременная заготовка концентрированного раствора едкого натра 1:1, сохраняемого в склянке с резиновой пробкой с двумя отверстиями: одно, закрытое стеклянной палочкой, позволяет опустить в склянку конец пипетки или сифона для слива отстоявшейся крепкой щелочи, в другое проходит короткая стеклянная трубка, соединенная с трубкой с натронной известью. При продолжительном стоянии крепкий раствор щелочи осветляется полностью и может быть отсифонен. Удельный вес 50%-ной NaOH при 15° С равен 1,53; для получения 1 *л* нормального раствора необходимо около 60 *мл* крепкого раствора. Буферная смесь приготовляется смешением 0,1 н. раствора буры и 0,1 н. раствора NaOH в соотношениях, указанных в табл. 10.

Таблица 10

Боратно-щелочные буферные растворы Серенсена

0,1 н. NaOH, *мл*	0,1 н. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *мл*	pH при 18°С
2,00	8,00	9,50
3,30	6,70	9,75
4,05	5,95	10,00
4,60	5,40	10,50
4,95	5,05	11,00
5,33	4,67	11,50
5,70	4,30	12,00

Борно-боратные буферные растворы Палича составляют из 0,1 н. раствора буры и 0,2 М раствора борной кислоты, содержащей 0,05 моля хлористого нат-

рия (для повышения электропроводности раствора при электрометрической установке). Раствор буры приготовляют, как указано выше, растворением 19,106 *г* $Na_2B_4O_7$ $10H_2O$ в 1 *л* дистиллированной воды.

Раствор борной кислоты приготовляют растворением 12,404 *г* H_3BO_3 и 2,925 *г* NaCl в 1 *л* дистиллированной воды. Указанные здесь навески не должны изменяться с изменением атомных весов. Очистка: 20 *г* борной кислоты растворяют в 100 *мл* воды на кипящей водяной бане. Раствор охлаждают в ледяной воде (причем борная кислота осаждается в кристаллическом виде), отфильтровывают, сушат и снова перекристаллизовывают. Исследуемый фильтрат не должен содержать хлоридов и сульфатов, с метиловым оранжевым [он] должен давать оранжевое окрашивание. 5 *мл* фильтрата с 1 каплей 0,1 н. раствора соляной кислоты должен давать красное окрашивание. Сушку борной кислоты производят на воздухе тонкими слоями между листами фильтровальной бумаги, так как борная кислота начинает терять свою кристаллизационную воду уже при температуре выше 50° С. Постоянство массы контролируют сушкой малых проб тонкими слоями в эксикаторе над хлористым кальцием. Растворимость борной кислоты в воде: 2,59 *г* при 0° С; 3,69 *г* при 12,2° С; 4,90 *г* при 21° С; 10,35 *г* при 50° С; 23,3 *г* при 90° С; 28,1 *г* при 99,5° С. Хлористый натрий необходимо брать химически чистый, перекристаллизованный. Смешение производят по табл.11.

Таблица 11

Борно-боратные буферные смеси Палича

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

Фосфатные буферные растворы Серенсена приготовляют смешением 1,15 молярного раствора однозамещенного фосфорнокислого калия KH_2PO_4, содержащего 9,078 *г* соли в 1 *л* раствора и 1,15 молярного раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия $Na_2HPO_4 \times 2H_2O$, содержащего 11,876 *г* двуводной соли в 1 *л* раствора. Однозамещенный фосфорнокислый калий перекристаллизовывают два раза из товарной соли. Раствор не должен давать реакцию ни на хлориды, ни на сульфаты. Потеря при прокаливании должна составлять 13,23±0,1%. Двузамещенный фосфорнокислый натрий может быть приготовлен троекратной перекристаллизацией из двенадцативодного препарата. Выпавшая при кристаллизации двенадцативодная соль сушится или в эксикаторе над $CaCl_2$ до постоянной массы, или на листах фильтровальной бумаги на открытом воздухе в течение приблизительно двух недель. При этих условиях двенадцативодная соль переходит в двуводную. Серенсен производил эту операцию, выставляя соль на холодный зимний воздух. Точный переход двенадцативодной соли в двуводную контролируется определением потери при прокаливании, которая должна составлять 25,28±0,1%. Этот контроль является обязательным. Растворимость двузамещенного фосфорнокислого натрия 2,7 *г* при 10°С и 10,5 *г* при 25°С, считая на двенадцативодную соль, и 51,0 *г* при 99°С, считая на безводную соль. Смешение производят по табл. 12.

Таблица 12

Фосфатные буферные растворы Серенсена

$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, *мл*	KH_2PO_4, *мл*	pH при 18°С	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, *мл*	KH_2PO_4, *мл*	pH при 18°С
8,06	1,94	7,40	1,88	8,12	6,20
7,12	2,88	7,20	1,25	8,75	6,00
6,10	3,90	7,00	0,82	9,18	5,80
4,94	5,07	6,80	0,52	9,48	5,60
3,76	6,24	6,60	0,34	9,66	5,40
2,70	7,30	6,40	—	—	—

Фосфатно-цитратные буферные растворы приготовляют смешением 0,2 молярного раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия, содержащего 35,61 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* и 0,1 молярного раствора лимонной

кислоты, содержащего 21,008 *г* кристаллической лимонной кислоты в 1 *л*. Приготовление и очистка $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ указаны выше. Лимонная кислота не должна содержать хлоридов или сульфатов и практически не должна оставлять остатка при сжигании. Потеря веса при сушке при 70° С при 20—30 *мм* давления должна быть 8,58±0,1%. Установка титра лимонной кислоты производится титрованием 0,2 н. баритом с фенолфталеином до ясно красного цвета. Смешение производят по табл. 13.

Для большинства природных вод достаточно приготовить следующие буферные смеси: смеси Мак-Ильвена: pH=5,0—5,2—5,4—5,6—5,8—6,0; фосфатные смеси Серенсена: pH=6,0—6,2—6,4—6,6—6,8—7,0—7,2—7,4; боратные смеси Палича: pH=7,4—7,5—7,6—7,7—7,8—7,9—8,0—8,1—8,2—8,3—8,4—8,5—8,6—8,7—9,0—9,2; боратно-щелочные смеси Серенсена: pH=9,5—9,75—10,0—10,5.

Таблица 13

Фосфатно-цитратные буферные растворы Мак-Ильвена

0,2 М Na_2HPO_4, *мл*	0,1 М лимонной кислоты, *мл*	pH	0,2 М Na_2HPO_4, *мл*	0,1 М лимонной кислоты, *мл*	pH
1,71	18,29	2,5	10,30	9,70	5,0
4,11	15,89	3,0	10,72	9,28	5,2
6,07	13,93	3,5	11,15	8,85	5,4
7,71	12,29	4,0	11,60	8,40	5,6
9,08	10,92	4,5	12,09	7,91	5,8
			12,63	7,37	6,0

Наиболее пригодными для определения pH природных вод являются индикаторы Кларка и Лебса — сульфофталеины. Буферные растворы, окрашенные этими индикаторами, при условии хранения в темноте сохраняются без изменения в течение нескольких месяцев. Характеристика индикаторов Кларка и Лебса приведена в табл. 14. Для практических целей при определении почти всех природных вод для возможного уменьшения наборов окрашенных буферных растворов можно ограничиться тремя индикаторами, применяемыми в следующих интервалах pH:

бромкрезоловый пурпуровый . . . . pH=5,2÷7,0
феноловый красный . . . . . pH=7,0÷8.1
тимоловый синий . . . . . pH=8.1÷10,0

Более точно определять pH в пределах от 6,4 до 7,0

можно с индикатором бромтимоловым синим, pH в интервале 7,6—8,3 хорошо определяется с крезоловым красным, который имеет явное преимущество перед феноловым красным в интервале 7,8—8,3. Индикаторы Кларка и Лебса перед растворением переводятся из сульфокислот в их натриевые соли. С этой целью отвешивают 0,2 или 0,4 *г* сухого индикатора (смотря по концентрации, которую должен иметь индикатор), переносят в агатовую ступку, прибавляют 0,1 н. раствора едкого натра, исходя из табл. 14, и растирают пестиком до полного растворения.

Таблица 14

Индикаторы для определения pH (прибавлять по 5—6 капель на 10 *мл*)

Индикатор	Интервал pH		Цвет кислый щелочной	Концентрация, %	Растворитель	Децинормальная NaOH на 0,1 *г* индикатора
	полный	оптимальный				
Тимоловый синий	1,2—2,8	1,8—2,8	Красный Желтый	0,04	Вода	2,15
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	3,3—3,9	Желтый Синий	0,04	»	1,49
Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	4,0—4,6	Желтый Синий	0,04	»	1,43
Бромкрезоловый пурпуровый	5,2—7,0	5,6—6,4	Желтый Фиолетовый	0,04	»	1,85
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	6,3—7,2	Желтый Синий	0,04	»	1,60
Феноловый красный	6,8—8,4	7,1—7,9	Желтый Красный	0,02	»	2,82
Крезоловый красный	7,2—8,8	7,6—8,2	Желтый Красный	0,02	»	2,62
Тимоловый синий	8,0—9,6	8,2—9,0	Желтый Синий	0,04	»	2,15
Фенолфталеин	8,3—10,0	—	Бесцветный Красный	0,02	Спирт	—
Тимолфталеин	9,3—10,5	—	Бесцветный Синий	0,04	»	—

Иногда при неполном растворении указанное количество щелочи приходится несколько увеличивать, однако при этом надо следить за тем, чтобы индикатор не показал щелочной окраски. После нейтрализации содержимое ступки количественно переносят в литровую колбу, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют. К стандартной шкале и к испытуемым пробам воды должен прибавляться индикатор одной и той же порции приготовления и при помощи одной и той же капельницы. При употреблении рекомендуемых иногда спиртовых растворов индикаторов Кларка и Лебса в малобуферных водах возможна значительная ошибка в кислую сторону вследствие кислотной природы индикаторов. В особенности большое значение это имеет при определении кислых болотных вод с ничтожной буферностью, так как в этом случае константа диссоциации применяемого индикатора (бромкрезоловый пурпуровый pH=6,3) уже превышает первую константу диссоциации углекислоты.

Основные буферные растворы наиболее рационально хранить в хорошо пропаренных двухлитровых склянках, закрытых резиновыми или хорошо запарафинированными корковыми пробками. Сквозь каждую пробку проходят два отверстия: одно для сифона для выемки части буферного раствора, когда это нужно, другое для Т-образной трубки, концы которой соединяются толстостенными резиновыми перемычками с двумя соседними склянками. Конец стеклянной сифонной трубки соединен резиновой трубкой, на которую надет зажим Мора, с кончиком оттянутой стеклянной трубки. Склянки с буферными растворами устанавливают в лаборатории на полках в месте, достаточно удаленном от отопительных приборов. Конечные склянки или каждая склянка в отдельности соединяются с большими трубками с натронной известью. Диаметр натронной трубки около 2 *см*, длина около 30 *см*. Натронная известь предварительно отсеивается на ситах для удаления пыли, мелочи и чрезмерно крупных кусков. Трубку с натронной известью кладут на полку около последней склянки (с каждой стороны ряда склянок) и соединяют с ней толстостенной резиновой трубкой. В случае, если определение pH производится не систематически, нет надобности готовить указанный выше набор индивидуальных буферных растворов. В этом случае достаточно приготовить (в количестве 3—5 *л*) каждый из основных растворов (т. е. раствор

кислого и щелочного фосфата, борной кислоты, буры и едкого натра). Определение pH природных вод удобно производить в пробирках диаметром около 16 *мм* и длиной около 7 *см*. Объем 10 *мл* отмечается чертой, проводимой алмазом, или вытравляемой плавиковой кислотой. Высота столба жидкости около 5 *см*. Высота столбов жидкости в пробирках не должна отличаться больше чем на 2 *мм*. Пробирки закрываются резиновыми пробками. Буферные растворы наливаются в такие же пробирки, того же самого диаметра и стекла, но оканчивающиеся сверху короткой (2 *см*) стеклянной трубкой диаметром 5 *мм* с надетым на нее коротким куском резиновой трубки, закрывающейся отрезком стеклянной палочки. Пробирки для буферных растворов и воды должны быть хорошо пропарены, резиновые пробки и трубки прокипячены в воде. Так как большинство материковых вод имеет заметную природную окраску, то для компенсации этой окраски при определении pH служит компаратор.

3.20. Для приготовления шкалы в тщательно пропаренную и вымытую пробирку, оканчивающуюся коротенькой стеклянной трубкой, через маленькую воронку (оттянутую из пробирки) вливают из капельницы пять капель соответственного индикатора и затем через ту же воронку прибавляют требуемый буферный раствор до объема 10 *мл*. После этого на конце стеклянной трубки надевают отрезок резиновой трубки подходящего диаметра и закрывают кусочком стеклянной палочки, плотно входящей до упора с концом стеклянной трубки. Шкала хранится в деревянном ящике в темноте. В этом же ящике устраиваются гнезда для пустых пробирок для испытуемой воды, для капельниц и компаратора, Капельницы применяются исключительно с резиновым баллончиком для выдавливания капель. Весьма удобны капельницы, оканчивающиеся тонкостенным капилляром 4—5 *см*.

3.21. Для определения испытуемую воду тотчас после выемки осторожно наливают до черты в пробирку, в которую предварительно был прибавлен индикатор. Пробирку закрывают резиновой пробкой и один раз перевертывают для смешения воды и индикатора. Затем пробирку ставят в штатив или в компаратор между двумя буферными растворами, из которых один щелочнее, другой кислее испытуемой воды. Если весь набор с данным индикатором является или более кислым, или более щелочным, чем ис-

пытуемая вода, то ее выливают из пробирки, выбирают другой, более подходящий, судя по результату предыдущего опыта, индикатор, и вливают новую порцию воды. Так постепенно отыскивают нужный индикатор. Интерполяция оттенка испытуемой воды с индикатором между двумя соседними цветами производится с точностью до $^1/_5$ разницы оттенков. При достаточном навыке и при разнице двух соседних буферов в 0,1 pH точность определения составляет около 0,2 pH. Уже при небольшой цветности испытуемой воды определение pH следует производить в компараторе, в котором пробирки располагаются следующим образом. В заднем ряду помещают соответственно буферный раствор с индикатором, испытуемую воду с индикатором, буферный раствор с индикатором. В переднем ряду в той же последовательности помещают испытуемую воду, дистилированную воду и испытуемую воду.

В ночное время определение pH производят при электрическом освещении.

Если по каким-либо причинам определение pH нельзя произвести тотчас, то воду можно законсервировать прибавкой четырех капель 2,5%-ного раствора сулемы на 100 *мл* воды. Склянки с консервированной водой оставляют в холодном месте и определение pH производят, как только условия позволят это сделать, причем откладывать надолго его не рекомендуется.

Разница в солевом составе между буферным раствором и испытуемой водой обусловливает необходимость введения значительной поправки в найденную величину pH, причем эта поправка является положительной, когда концентрация электролитов в буфере выше, чем в воде, и отрицательной в обратном случае. Для пресных вод практическое значение имеет лишь первый случай. Солевые поправки для пресных вод приведены в табл 15.

Таблица 15

Солевые поправки pH для крезолового красного, тимолового синего и боратов Палича

Нормальность суммы электролитов	Общая жесткость, *мг-экв/л*	pH	Нормальность суммы электролитов	Общая жесткость, *мг-экв/л*	pH
0,001	1,0	+0,23	0,008	8,0	+0,12
0,002	2,0	+0,21	0,01	10,0	+0,13
0,003	3,0	+0,19	0,02	23,0	+0,09
0,004	4,0	+0,17	0,03	30,0	+0,06
0,006	6,0	+0,16	0,06	60,0	+0,00

Для других индикаторов Кларка и Лебса — фенолового красного, бромтимолового синего, крезолового красного — без большой погрешности можно пользоваться этой же таблицей. Для фосфатов Серенсена и индикаторов Кларка и Лебса поправки не выведены. При этом поправка для пресных вод должна быть по абсолютной величине выше, для соленых вод ниже, чем для боратных буферов, вследствие большей концентрации фосфатных смесей. В среднем эти разницу можно считать равной около 0,03 pH.

Для обычных карбонатных вод с не слишком большой величиной солевого состава «нормальность суммы электролитов» может быть приравнена к щелочности воды, выраженной в грамм-эквивалентах (величина щелочности, деленная на 1000). Для обычных определений, не преследующих особой точности, допустимо пользование средней солевой поправкой +0,20 pH. Заметное влияние на получаемый результат, хотя и меньше, чем солевой состав, оказывает в отдельных случаях разница температур испытуемой воды и буфера. Отклонение температуры воды от ее температуры в водоеме и температуры буфера от 18°С вызывает изменение константы диссоциации индикатора. Стандартными условиями являются приведение pH воды к температуре ее в водоеме и приведение pH буфера к 18°С. Введение поправки делается, согласно С. В. Бруевичу и Б. А. Скопинцеву, по формуле

$$pH_{испр} = pH_{набл} - \delta\,(18 - t_в) - \beta\,(t'_w + t_w),$$

где $pH_{набл}$ — pH буферного раствора, окраска которого соответствует окраске воды;

δ — температурный коэффициент визуального измерения pH буфера при увеличении t на 1°С;

$t_в$ — температура буфера в момент определения pH;

β — температурный коэффициент визуального измерения pH воды;

t_w — температура испытуемой воды в водоеме;

t'_w — температура воды при определении pH.

Коэффициенты δ и β (табл. 16), определенные для боратов Палича, являются одинаковыми для тимолового синего, крезолового красного и фенолового красного и не зависят от солености. Температура буфера определяется в пробирке с водой, постоянной стоящей в pH-м ящике.

Таблица 16

Таблица температурных поправок

pH	δ	β	pH	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

При обычных определениях pH температурная поправка не вводится. Но при изучении жизни водоема, при сплошном экспедиционном проезде по реке, при изучении суточного хода pH игнорирование влияния температуры может дать значительные ошибки. Следует иметь в виду, что температурная поправка рассчитывается без учета солевой поправки. Например, жесткость общая 4,3 *мг-экв/л,* индикатор тимоловый синий.

$$pH_{набл} = 8{,}30; \quad t_w = 5\,^{\circ}C; \quad t'_w = 25\,^{\circ}C; \quad t_в = 30\,^{\circ}C.$$

По табл. 16 находим:

$$\delta = +0{,}0027; \quad \beta = -0{,}0020;$$

pH с учетом температурной поправки равно:

$$8{,}30 - 0{,}0027\,(18^{\circ} - 30\,^{\circ}C) + 0{,}0020\,(25^{\circ} - 5\,^{\circ}C) = 8{,}37.$$

Для поправки на солевой состав определяем нормальность электролитов:

$$\frac{12}{2{,}8} = 4{,}3 \text{ мг-экв} = 0{,}0043 \text{ г-экв}.$$

По табл 15 находим поправку +0,17 pH.

Окончательный результат:

$$pH = 8{,}37 + 0{,}17 = 8{,}54.$$

3.22. Определение pH потенциометрическим методом. Потенциометрический метод определения концентрации водородных ионов в растворе основан на измерении величины электродного потенциала.

3.23. Применяются такие электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода. Такими электродами является водородный, хингидронный, сурьмяный и стеклянный, получившими в последнее время очень широкое применение.

3.24. Стеклянный электрод. На границе между стеклом и соприкасающимся с ним раствором возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

Измеряя потенциал стеклянного электрода, можно определить pH данного раствора. Стеклянный электрод применяется в области от 2 до 10 pH.

В сильно щелочных растворах стеклянный электрод дает большие ошибки. Для определения pH водных растворов применяется лабораторный pH-метр ЛПУ-0,1, который градуирован в единицах pH и в милливольтах и позволяет производить непосредственный отсчет измеряемой величины.

Предел измерения величины pH от 2 до 14; чувствительность прибора 0,01 pH; стабильность показаний в течение длительного времени 0,02 pH; время установления показаний не более 5 *сек*. Автоматическая температурная компенсация от 0 до 100°С.

Схема электродной системы со стеклянным электродом для измерения pH водного раствора приведена на рис. 13.

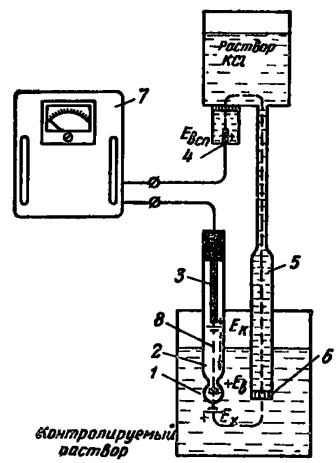


Рис. 13. Электродная система

1 — полый шарик из электродного стекла, *2* — стеклянный электрод; *3* — внутренний контактный электрод; *4* — вспомогательный электрод; *5* — электролитический контакт, *6* — пористая перегородка; *7* — pH-метр ЛПУ-01; *8* — раствор, заполняющий внутреннюю полость электрода

Стеклянный электрод представляет собой трубку с напаянным на конце полым шариком из литиевого электродного стекла.

При погружении электрода в раствор между поверхностью шарика электрода и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития в поверхностных слоях стекла замещаются ионами водорода, и стеклянный электрод приобретает свойства водородного электрода.

Между поверхностью стекла и контролируемым раствором возникает разность потенциалов E_x, величина которой определяется активностью ионов водорода в растворе:

$$E_x = \frac{RT}{F} \ln a_n = 2{,}3 \frac{RT}{F} \text{ pH},$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная $8{,}315 : 10^7$ *эрг*/°С *моль*;

T — температура раствора, °К;

F — 96 500 *кулон/г-экв* (число Фарадея);

a_n — активность ионов водорода в растворе.

Для создания электрической цепи при измерении применяются контактные электроды — внутренний электрод, осуществляющий электрический контакт с раствором, заполняющим внутреннюю часть стеклянного электрода, и внешний (так называемый вспомогательный электрод), осуществляющий электрический контакт с контролируемым раствором.

Для защиты от воздействия высоких температур (при измерении pH горячих растворов) вспомогательный электрод помещают вне контролируемого раствора и соединяют с ним при помощи электролитического ключа — трубки, заполненной насыщенным раствором хлористого калия и заканчивающейся пористой перегородкой. Раствор хлористого калия непрерывно просачивается через пористую перегородку, предотвращая проникание из контролируемого раствора в систему электрода посторонних ионов, которые могли бы изменить величину э.д.с. электрода.

Электродвижущая сила электродной системы равна алгебраической сумме э.д.с. контактных электродов $E_к$ и $E_{всп}$, э.д.с., возникающей на внутренней поверхности стеклянного электрода $E_{вн}$ и определяемой величиной pH внутреннего раствора, э.д.с., возникающей на наружной поверхности стеклянного электрода E_x.

Величины $E_к$, $E_{всп}$ и $E_{вн}$ не зависят от состава контролируемого раствора и меняются только при изменении температуры:

$$E = E_к + E_{всп} + E_{вн} + E_x = E^0 - 2{,}3 \frac{RT}{F} \text{ pH}.$$

Суммарная электродвижущая сила электродной системы линейно зависит от величины pH раствора.

Измеряя э.д.с. электродной системы с помощью электродного милливольтметра, шкала которого градуирована в единицах pH, определяют величину pH контролируемого раствора.

Свободная углекислота

3.25. Количество свободной углекислоты в открытых водоемах обычно составляет несколько миллиграммов в литре, понижаясь до нуля в период усиленного развития водной растительности и возрастая в подледных условиях, в особенности в придонных слоях. В подземных водах содержание свободной углекислоты возрастает до десятков миллиграммов в литре.

Определение угольной кислоты желательно производить на месте; при доставке проб в лабораторию необходимо полностью заполнять бутыль водой.

Определение свободной угольной кислоты производится методом титрования едким натром или содой; реакция происходит по уравнению

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3.$$

В качестве индикатора применяют фенолфталеин с интервалом перехода при pH=8,3. Необходимо помнить, что одновременно титруются органические кислоты и гидролитические кислые соли.

3.26. Для определения свободной углекислоты необходимы следующие реактивы:

1) 0,02 н. раствор Na_2CO_3. Его готовят из высушенной в течение 1 *ч* при 270°С соды. Для этого берут навеску 0,414 *г* и разводят в 200 *мл* дистиллированной воды, не содержащей CO_2;

2) 0,1%-ный раствор фенолфталеина. Его приготовляют, растворяя 0,1 *г* фенолфталеина в 100 *мл* этилового спирта;

3) минеральный стандарт (запасной раствор). Готовят из 2 *г* $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ и 2,01 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, растворенных в колбе на 200 *мл*. Туда же прибавляют 2 *мл* соляной кислоты (удельного веса 1,19) и доводят до метки; для приготовления рабочего раствора берут 20 *мл* запасного раствора и доводят до 200 *мл* испытуемой водой;

4) раствор сегнетовой соли. Готовят, растворяя 50 *г* $KNaC_4H_4O_6$ в дистиллированной воде и доведя до 100 *мл*.

3.27. Для определения в мерную колбу на 200 *мл* ос-

торожно сифоном наливают испытуемую воду до метки, прибавляют 2 *мл* раствора фенолфталеина и перемешивают, перевертывая колбу. Если вода при этом получит розовую окраску, отмечают, что угольной кислоты в пробе нет. Если вода не окрасилась, ее титруют раствором соды до появления розового оттенка, сохраняющегося в течение 5 *мин*.

Появление розового оттенка легче устанавливать при сравнении с минеральным стандартом, приготовление которого описано выше, особенно при наличии цветности испытуемой воды. Определение повторяют, приливая сразу почти весь израсходованный на первое титрование объем Na_2CO_3 и затем дотитровывают до стандартной окраски. Записывают результаты второго титрования. Содержание свободной углекислоты X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = 4{,}4\,n,$$

где n — количество точного раствора 0,02 н. Na_2CO_3, пошедших на второе титрование 200 *мл* испытуемой воды, *мл*.

При титровании воды, содержащей CO_2 менее 10 *мг/л*, следует пользоваться бюреткой с делениями 0,01; при большом содержании углекислоты следует пользоваться более крепкими растворами соды (0,04 н.).

При высокой минерализации воды (более 1 *г/л*) и значительной цветности определение неточно. Если при прибавлении раствора Na_2CO_3 вода начинает мутнеть (большая жесткость или значительное содержание железа), в испытуемую воду перед титрованием прибавляют 1 *мл* сегнетовой соли.

Агрессивная углекислота

3.28. Часть свободной углекислоты способна действовать растворяющим образом на карбонат кальция, что вызывает «карбонатную агрессию», т. е. способность разрушать бетонные сооружения. Карбонатная агрессия обусловлена общей минерализацией воды, соотношением между компонентами солевого состава, активной реакцией и содержанием углекислоты как в свободном, так и в связанном состоянии.

3.29. Аналитическое определение карбонатной агрессии заключается в эмпирическом наблюдении за воздействием исследуемой воды на карбонат кальция.

3.30. При определении используются следующая аппаратура и реактивы:

1) мрамор чистый и тонко измельченный до порошкообразного состояния, промытый (несколько раз) кипящей дистиллированной водой и высушенной при 105°С;

2) соляная кислота 0,1 н. раствор;

3) раствор метилового оранжевого 0,05%-ный;

4) склянки с притертой пробкой емкостью около 300 *мл;*

5) стеклянная воронка с промытым и высушенным фильтром;

6) аппарат для перемешивания.

3.31. При определении в исследуемой воде предварительно определяют щелочность с метиловым оранжевым. Для определения агрессивной углекислоты в склянку емкостью около 300 *мл* всыпают около 3 *г* порошка мрамора; затем при помощи сифона ее наполняют доверху испытуемой водой, закрывают пробкой (выдавливая излишек воды) и встряхивают в шюттель-аппарате в течение 6 *ч.* При отсутствии указанного аппарата испытуемую пробу воды оставляют стоять в темном месте в течение пяти суток, ежедневно ее взбалтывая. По окончании перемешивания пробу воды отстаивают, сливают сифоном с осадка, фильтруют, отбирают 100 *мл* фильтрата в коническую колбу и титруют 0,1 н. соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Из данной величины щелочности вычитают щелочность исходной воды, найденную в отдельной пробе, как это было указано выше, умножая полученную разницу на грамм-эквивалент CO_2, равный 22, находят содержание агрессивной углекислоты в миллиграммах на литр.

3.32. Наблюдения показали, что некоторые сорта мрамора растворяются различным образом, сравнимые результаты могут быть получены путем замены мрамора препаратом карбоната кальция, обработанным в строго определенных условиях.

ГОСТ 3313—46 для определения «стабильности воды», объединяющего устойчивость карбонатной системы воды как в отношении выпадения карбонатов, так и карбонатной агрессии, рекомендует следующий способ приготовления карбоната кальция.

Препарат готовят следующим способом: в стеклянный баллон из прозрачного стекла вместимостью 5 *л* вливают 2 *л* дистиллированной воды и туда же осторожно

всыпают 500 *г* кристаллического хлористого кальция ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$), затем содержимое баллона вручную перемешивают до полного растворения кристаллов хлористого кальция, после чего раствор выливают в эмалированную кастрюлю вместимостью 7—8 *л*.

В освободившийся стеклянный баллон всыпают затем 350 *г* углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$, вливают 3 *л* дистиллированной воды; содержимое вручную перемешивают до полного растворения углекислого аммония и лишь после этого полученный раствор переливают в эмалированную кастрюлю с раствором хлористого кальция. Содержимое в кастрюле непрерывно перемешивают в течение 15 *мин* небольшим деревянным веслом со скоростью около 60 *об/мин*. Образовавшемуся карбонату кальция (при избытке хлористого кальция в полученном растворе около 20%) дают возможность осесть в течение 2 *ч*. По прошествии 2 *ч* отстоенную воду удаляют сифоном, а оставшийся на дне осадок переносят в воронку Бюхнера, где его тщательно отмывают от следов хлоридов. Промытый осадок высушивают при 110°С и прокаливают при 300—350°С до полного удаления из него углекислого и хлористого аммония.

3.33. Определение свободной и агрессивной углекислоты методом вычисления. Наличие зависимости между свободной углекислотой, активной реакцией и бикарбонатным ионом, детально выясненной многочисленными исследованиями, позволяет производить определение свободной углекислоты и агрессивной ее части методом вычисления.

Свободная углекислота связана с концентрацией водородных и гидрокарбонатных ионов соотношением:

$$CO_2 = \frac{[H]^+ \cdot [HCO_3]^-}{K_1},$$

где K_1 — первая константа диссоциации угольной кислоты;

$[H]^+$ — концентрация водородных ионов;

$[HCO_3]^-$ — концентрация гидрокарбонатных ионов, выраженная в грамм-молекулах (молях на 1 *л*).

Первая константа диссоциации CO_2 K_1 при 18°С = $3 \cdot 10^{-7}$. Величина второй константы диссоциации углекислоты столь незначительна, что ею можно пренебречь. Для практического применения удобно пользоваться формулой в которой содержание свободной угольной ки-

слоты выражено в миллиграммах на литр. Тогда приведенная формула принимает следующий вид:

$$CO_2 = \frac{44 \cdot 10 - pH'}{3 \cdot 10^{-7}} = 1{,}47\, n \cdot 10^8 - pH,$$

где n — величина щелочности в миллиграмм-эквивалентах. В логарифмической форме формула имеет вид:

$$\lg a = \lg 44 - pH + \lg n + 6{,}52 = 8{,}16 - pH + \lg n,$$

где a — свободная CO_2, *мг/л*.

Такое вычисление содержания свободной CO_2 дает удовлетворительные результаты, если содержание органических (гуминовых) соединений минеральных солей невелико. При значительном содержании последних (свыше 0,5 *г*) необходимо введение соответствующих поправок (на изменение константы диссоциации CO_2 и на изменяющуюся величину коэффициента активности).

3.34. Имея данные о содержании в воде связанной углекислоты (равной половине бикарбонатной) и свободной, можно вычислить приближенное содержание агрессивной углекислоты. При этом исходят из того, что соотношение между связанной и равновесной CO_2 выражается следующим уравнением:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-.$$

Отсюда на основании закона действующих масс

$$\frac{(Ca^{2+}) \cdot (HCO_3^-)^2}{(CO_2) \cdot (H_2O) \cdot (CaCO_3)} = K_1.$$

Так как H_2O и $CaCO_3$ постоянны, то, принимая для системы чистый $CaCO_3$ и CO_2, что $(Ca^{2+}) = \frac{1}{2}(HCO_3)$, получаем после подстановки: $\frac{(HCO_3^-)^3}{K_1} = (CO_2$ свободная). Практически для вычисления агрессивной CO_2 пользуются табл. 17, в которой приведено количество равновесной CO_2 при различном содержании связанной CO_2.

Вычисление производят следующим образом: складывают найденные количества свободной и связанной углекислоты, выраженной в миллиграммах углекислоты на литр. Связанную углекислоту в *мг/л* находят путем

Таблица 17

Вычисление агрессивной углекислоты

А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
1	1	29	28,4	57	53,2	85	74,5	113	92,8	140	108,1	167	121,5	194	133,7
2	2	30	29,4	58	54,0	86	75,2	114	93,4	141	108,6	168	122,0	195	134,0
3	3	31	30,3	59	54,8	87	75,9	115	94,0	142	109,1	169	122,5	196	134,4
4	4	32	31,2	60	55,7	88	76,6	116	94,6	143	109,6	170	123,0	197	134,8
5	5	33	32,2	61	56,5	89	77,3	117	95,1	144	110,2	171	123,4	198	135,2
6	6	34	33,1	62	57,2	90	78,0	118	95,8	145	110,7	172	123,9	199	135,7
7	7	35	34,0	63	58,1	91	78,7	119	96,3	146	111,2	173	124,3	200	136,0
8	8	36	34,9	64	58,8	92	79,3	120	97,0	147	111,7	174	124,7	210	141,6
9	9	37	35,9	65	59,6	93	80,0	121	97,6	148	112,2	175	125,2	220	145,6
10	10	38	36,8	66	60,4	94	80,8	122	98,1	149	112,5	176	125,7	230	149,8
11	11	39	37,7	67	61,2	95	81,4	123	98,6	150	113,2	177	126,2	240	153,8
12	12	40	38,6	68	62,0	96	82,1	124	99,2	151	113,7	178	126,6	250	157,5
13	13	41	39,5	69	62,8	97	82,7	125	99,8	152	114,2	179	127	260	161,2
14	13,9	42	40,3	70	63,5	98	83,3	126	100,4	153	114,7	180	127,5	270	164,9
15	14,9	43	41,2	71	64,3	99	84,0	127	100,9	154	115,3	181	127,9	280	168,5
16	15,9	44	42,1	72	65,0	100	84,6	128	101,5	155	115,8	182	128,4	290	171,9
17	16,9	45	43,0	73	65,8	101	85,3	129	102,1	156	116,3	183	128,8	300	175,3
18	17,8	46	43,9	74	66,5	102	85,9	130	102,6	157	116,6	184	129,2	310	178,8
19	18,8	47	44,7	75	67,3	103	86,5	131	103,2	158	117,3	185	129,7	320	182,1
20	19,8	48	45,6	76	68,0	104	87,2	132	103,7	159	117,6	186	130,2	330	185,0
21	20,8	49	46,5	77	68,8	105	87,6	133	104,3	160	118,1	187	130,6	340	188,3
22	21,7	50	47,3	78	69,5	106	88,4	134	104,8	161	118,6	188	131,0	350	191,3
23	22,7	51	48,2	79	70,3	107	89,1	135	105,4	162	119,1	189	131,4	360	194,2
24	23,7	52	49,0	80	71,0	108	89,7	136	105,9	163	119,6	190	131,9	370	197,3
25	24,6	53	49,9	81	71,7	109	90,4	137	106,5	164	120,1	191	132,3	380	199,9
26	25,5	54	50,7	82	72,4	110	90,9	138	106,9	165	120,6	192	132,7	390	202,8
27	26,5	55	51,5	83	73,1	111	91,6	139	107,5	166	121,0	193	133,2	400	205,7
28	27,5	56	52,4	84	73,8	112	92,2								

умножения величины щелочности на 22. Сумму свободной и связанной углекислоты находят в графе А. Соответствующая цифра в графе Б дает сумму связанной и агрессивной углекислоты. Вычитая из последней величины найденное количество связанной CO_2, получаем количество агрессивной углекислоты.

Например, щелочность испытуемой воды равна 3,62 *мг-экв/л* и содержание свободной CO_2 равно 50 *мг/л*; тогда содержание связанной $CO_2 = 3{,}62 \cdot 22$ равно 80 *мг/л*, сумма свободной и связанной CO_2 равна 130 *мг/л*. Находим эту цифру по табл. 17 в графе А. Ей соответствует в графе Б цифра 102,6; последняя представляет собой сумму связанной и агрессивной CO_2.

Вычитая из этой величины количество связанной CO_2, получаем количество агрессивной углекислоты:

$$102{,}6 - 80 = 22{,}6\ CO_2\ мг/л.$$

Вычисление агрессивной углекислоты по табл. 17 дает правильные результаты лишь в том случае, если концентрации ионов Ca^{2+} и HCO^-_3 практически эквивалентны; в случаях, когда вода содержит значительное количество бикарбонатов натрия и магния, а также большое количество хлоридов и сульфатов, вычисление становится неточным. Ошибочно оно также в случае мягких вод с карбонатной жесткостью менее 2,1 *мг-экв/л*.

Для более точного расчета агрессивной CO_2 необходимо учитывать содержание основных компонентов солевого состава.

Жесткость

3.35. Под общей жесткостью воды понимается сумма катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержащихся в воде в растворенном виде. Жесткость может выражаться в градусах жесткости и *мг-экв/л*. Один градус жесткости соответствует содержанию в воде солей жесткости в количестве, эквивалентном 10 *мг/л* CaO.

Последнее время жесткость воды выражается в *мг-экв/л*. 1 *мг-экв* жесткости равен 2,804 немецких градуса.

3.36. В настоящее время положительную оценку по сравнению с ранее известными методами получил комплексометрический метод определения жесткости воды с трилоном Б.

Наряду с высокой точностью и чувствительностью метод отличается большой простотой определения и требует небольшой затраты времени.

Основой этого метода является способность трилона Б давать прочные малодиссоциированные комплексы с ионами кальция и магния.

Трилоном Б называют натриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты.

В качестве индикаторов применяют красители: а) хромоген черный ЕТ-ОО; б) кислотный хромтемносиний.

Цвет раствора этих индикаторов в щелочной среде следующий: для индикатора хромоген черный, в присутствии ионов кальция и магния — винно-красный. В том случае, когда кальций и магний отсутствуют, раствор имеет цвет синий с зеленоватым оттенком. Раствор индикатора хромтемно-синий в присутствии ионов кальция и магния имеет розово-красный цвет, при отсутствии ионов кальция и магния — синий с сиреневым оттенком.

3.37. Реактивы, применяемые при комплексометрическом методе, готовятся на дистиллированной воде, не содержащей меди. Она может быть получена перегонкой в стеклянном аппарате или катионированием. Качество дистиллированной воды испытывают следующим образом: к 100 *мл* дистиллята прибавляют 1 *мл* буферного раствора и 5—7 капель индикатора кислотного хромтемносинего. Синяя с сиреневым оттенком окраска раствора указывает на чистоту воды.

3.38. Реактивами для определения жесткости служат:

1) 0,1 н. раствор трилона Б.18,60 *г* трилона Б растворяют и доводят до 1 *л* дистиллированной водой. Если раствор мутный, то его фильтруют. Путем разведения 0,1 н. раствора в два раза получают 0,05 н. раствор трилона. Титр раствора устойчив и не меняется в течение нескольких месяцев;

2) аммиачный буферный раствор. 20 *г* хлористого аммония (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 *мл* 25%-ного раствора аммиака и доводят до 1 *л* дистиллированной водой;

3) раствор индикатора. 0,5 *г* растворяют в 20 *мл* аммиачного буферного раствора и доводят до 100 *мл* этиловым спиртом. Раствор индикатора хромтемносиний может сохраняться длительное время без измене-

ний; раствор хромоген черный устойчив в течение 10 суток;

4) раствор сульфида натрия (Na_2S). 2—5 *г* сульфида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 *мл*. Раствор готовят на срок не свыше двух недель;

5) раствор гидроксиламина солянокислого. 1 *г* гидроксиламина солянокислого ($NH_2OH \cdot HCl$) растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 100 *мл*;

6) растворы для установки титра трилона Б:

а) 0,01 н. раствор сульфата магния готовят из фиксонала растворением в дистиллированной воде содержимого ампулы, прилагаемой к набору реактивов для определения жесткости воды, затем объем раствора доводят до литра; при отсутствии фиксонала для 0,01 н. раствора берут навеску 1,2325 *г* сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), помещают в литровую мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до литра. В этом случае титр его следует установить весовым методом, определяя в нем содержание магния;

б) раствор соли цинка из металлического цинка. Точную навеску чистого гранулированного цинка (около 3 *г*) растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1:1), затем доводят в мерной колбе дистиллированной водой до 500 *мл* (примерно получают 0,2 н. раствор); отсюда берут расчетное количество цинка для приготовления точного раствора. Так, для приготовления точно 0,01 н. раствора необходимо, чтобы в 1 *л* содержалось 0,3269 *г* цинка.

3.39. Установка титра трилона Б. Для установки титра растворов трилона Б разной нормальности берут различные объемы 0,01 н. раствора соли магния или цинка.

Нормальность трилона Б	Число *мл* 0,01 н. раствора соли магния
0,1	100
0,05	50
0,01	10

Объем взятого раствора соли разводят дистиллированной водой до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* буферного раствора, 5—7 капель индикатора и медленно титруют при интенсивном взбалтывании раствором трилона Б соответствующей нормальности до переходной окраски.

Поправочный коэффициент K к нормальности раствора трилона Б вычисляется по формуле

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

где V — объем раствора соли, взятой для титрования, *мл*;
a — количество раствора трилона Б, *мл*.

3.40. Для определения жесткости к 100 *мл* испытуемой воды добавляют 5 *мл* аммиачного буферного раствора, 6 капель индикатора и медленно при интенсивном помешивании титруют раствором трилона Б до переходной окраски.

Жесткость исследуемой воды X в *мг-экв/л* вычисляется по формуле

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

где V — объем испытуемой воды, отобранной для титрования, *мл*;
a — расход раствора трилона Б, *мл*;
H — нормальность раствора трилона Б;
K — поправочный коэффициент к титру трилона Б.

Например, для титрования было взято 100 *мл* испытуемой воды, расход 0,05 н. раствора трилона Б составил 7,15 *мл*, K раствора трилона Б равен 0,95; отсюда жесткость воды X в *мг-экв/л* рассчитывается по формуле

$$X = \frac{7{,}15 \cdot 0{,}95 \cdot 0{,}05 \cdot 1000}{100} = 3{,}40.$$

3.41. Мутные воды должны быть предварительно отфильтрованы, кислые воды — нейтрализованы щелочью. Ионы меди, цинка и марганца мешают определению. Присутствие в воде меди обнаруживается по нечеткому изменению окраски в эквивалентной точке.

Цинк титруется так же, как и ионы кальция и магния, и, следовательно, завышает величину определяемой жесткости. Для устранения влияния меди и цинка к отобранной для титрования пробе воды прибавляют 1 *мл* раствора сульфида натрия.

В присутствии марганца, после прибавления буферного раствора и индикатора, жидкость довольно быстро приобретает серый цвет и титрование становится невозможным.

В этом случае к пробе жидкости, отобранной для

титрования, до ввода реактивов прибавляют пять капель раствора солянокислого гидроксиламина и далее поступают так, как описано.

Жесткость устранимая и постоянная

3.42. Часть общей жесткости, на которую уменьшается первоначальная общая жесткость в процессе кипячения воды, называется устранимой жесткостью. Определяют ее по разности общей жесткости сырой и прокипяченной воды.

3.43. При определении в хорошо выщелоченной или сделанной из стекла пайрекс колбе объемом 0,75 *л* кипятят с обратным холодильником в течение 1 *ч* около 0,5 *л* исследуемой воды.

По окончании кипячения колбу быстро охлаждают под струей холодной воды. Затем пропускают через промытый и высушенный фильтр около 200 *мл* исследуемой воды, из которых отмеривают 100 *мл* и определяют общую жесткость.

Разница между жесткостью исходной и кипяченой воды дает величину устранимой жесткости. Причина уменьшения жесткости заключается в том, что в результате распада бикарбонатов удаляется углекислота, а образующийся при этом карбонат кальция выпадает в осадок.

При кипячении устраняется, выпадая в виде нерастворимого карбоната кальция, та часть карбонатной жесткости, которая преимущественно состояла из бикарбоната кальция, так как $CaCO_3$ менее растворим в отсутствии свободной углекислоты, чем сравнительно легкорастворимый $MgCO_3$.

3.44. Устранимая и постоянная жесткости могут быть определены и на основании уменьшения щелочности воды после кипячения. В этом случае устранимую жесткость X в *мг-экв/л* вычисляют по формуле

$$X = (n - n_1)K,$$

где n и n_1 — щелочность в *мг-экв/л норм. кислоты* на 1 *л* до и после кипячения;

K — поправочный коэффициент 0,1 н. соляной кислоты.

Постоянную жесткость C в *мг-экв/л* в этом случае рассчитывают по формуле

$$C = a - x,$$

где a — общая жесткость, *мг-экв/л*;

x — устранимая жесткость, *мг-экв/л*.

Кальций

3.45. Для определения кальция в настоящее время общее признание получил комплексометрический метод с применением мурексида в качестве индикатора.

Метод основан на способности трилона Б образовывать с ионами Ca^{2+} в щелочной среде в присутствии индикатора — мурексида (аммонийная соль пурпуровой кислоты) малодиссоциированный комплекс.

Анион пурпуровой кислоты в щелочной среде (при pH=12) имеет лиловую окраску. С ионами Ca^{2+} анион пурпуровой кислоты в щелочной среде образует комплекс красного цвета.

Комплексное соединение ионов пурпуровой кислоты с кальцием менее стойкое, чем комплексное соединение кальция с трилоном. В связи с этим после связывания ионов кальция в растворе трилон Б извлекает кальций из комплексного соединения его с мурексидом и в эквивалентной точке происходит изменение окраски от красной к лиловой.

3.46. При определении используются следующие реактивы:

1) раствор трилона Б — тот же, что и для определения жесткости;

2) сухая смесь индикатора. Смесь из 1 *г* мурексида и 99 *г* NaCl растирают в ступке. Хранят мурексид в склянке с притертой пробкой, так как мурексид под влиянием влаги разлагается. Можно также применять смесь индикатора со спиртом: к 20 *мг* мурексида прибавляют 50 *мл* безводного спирта, смесь помещают в капельницу, перед употреблением взбалтывают. Смесь устойчива в течение года;

3) NaOH, 2 н. раствор;

4) дистиллированная вода. Не должна содержать следов меди (см. раздел «Жесткость воды»).

3.47. Для определения в коническую колбу емкостью 200—250 *мл* вносят 100 *мл* испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 *мл* дистиллированной водой. Затем прибавляют 2 *мл* 2 н. раствора NaOH,

0,03—0,05 *г* сухой смеси индикатора и медленно титруют раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от красной до лиловой, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении трилона Б. В качестве свидетеля может быть использована слегка перетитрованная проба.

Расчет содержания Ca^{2+} X в *мг-экв/л* ведется по формуле

$$X = \frac{A K н \cdot 1000}{V},$$

где A — количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;

$н$ — нормальность раствора трилона Б;

V — объем взятой для анализа воды, *мл*.

Для получения *мг/л* Ca^{2+} число *мг-экв/л* Ca^{2+} умножают на эквивалентный вес Ca^{2+} — 20,04.

3.48. Определению мешают ионы магния (свыше 50 *мг/л*), в присутствии которых изменение окраски раствора в эквивалентной точке становится менее отчетливым вследствие адсорбции части мурексида хлопьевидной гидроокисью магния. Одновременно мешают определению ионы железа при содержании их свыше 10 *мг/л*. Влияние магния и железа устраняется путем предварительного разведения пробы дистиллированной водой.

Влияние ионов меди, цинка и марганца устраняется тем же способом, который был рекомендован при определении жесткости воды.

Из анионов оказывают влияние ионы HCO^-_3 и CO^{2-}_3. Их действие заключается в том, что при добавлении раствора NaOH ионы кальция связываются в $CaCO_3$. В этом случае проба воды, оттитрованная до лилового цвета, постепенно изменяет свою окраску на первоначальную, т. е. на красную, которая вновь становится лиловой от одной капли трилона Б. Для устранения влияния этих ионов необходимо приступить к титрованию пробы немедленно после прибавления к ней NaOH. Если же при этом действие анионов не устраняется, то рекомендуется в таких случаях к отмеренной пробе воды прибавить рассчитанное по величине щелочности количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, далее продуть пробу возду-

хом, после чего определить кальций обычным комплексометрическим методом с трилоном Б.

Магний

3.49. Магний определяется методом расчета с использованием результатов титрования при определении жесткости и ионов кальция комплексометрическим методом с трилоном Б.

Содержание магния X в *мг/л* вычисляют по формуле

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

где A — жесткость воды, *мг-экв/л*;

B — содержание кальция, *мг-экв/л*;

12,16 — эквивалентный вес магния, *мг*.

Например, жесткость воды равна 13,06 *мг-экв/л*, Ca^{2+} — 6,62 *мг-экв/л*.

$$X = (13{,}06 - 6{,}62)\,12{,}16 = 78{,}3 \text{ мг/л}.$$

Калий и натрий

3.50. Одним из методов определения калия и натрия является весовой метод с удалением мешающих соединений.

Для определения готовятся следующие реактивы:

1) соляная кислота 1:1;
2) хлористый барий, 10%-ный раствор;
3) гидрат окиси бария, насыщенный раствор;
4) аммиачный раствор углекислого аммония (200 *г* углекислого аммония растворяют в 800 *мл* воды и доводят до 1 *л* добавлением аммиака удельного веса 0,96);
5) серная кислота 1:3;
6) хлорная пластина $PtCl_4$, 10%-ный раствор;
7) этиловый спирт, 80%-ный раствор.

3.51. Определение ведется в платиновой чашке, в которой выпаривают досуха 1—3 *л* воды, затем сухой остаток умеренно прокаливают для разрушения органических веществ. Остаток смачивают соляной кислотой, упаривают на водяной бане и высушивают в сушильном шкафу при 100° С. Эти операции повторяют три раза. Затем прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты и 50 *мл* дистиллированной воды, жидкость с осадком сливают в стакан, нагревают до кипения и да-

ют отстояться при комнатной температуре. При этом выпадает кремниевая кислота, которую отфильтровывают через беззольный фильтр. В фильтрате осаждают серную кислоту, как при определении сульфатов. Фильтрат после осаждения сульфатов выпаривают досуха, сухой остаток слегка прокаливают для удаления аммонийных солей, так как хлористый аммоний мешает осаждению кальция, бария и магния. Обрабатывают остаток дистиллированной водой, беря последней от 25 до 100 *мл*, затем прибавляют небольшое количество насыщенного раствора гидроокиси бария и нагревают до кипения. Через полчаса фильтруют и промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют смесь аммиака и углекислого аммония для осаждения кальция и бария и нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость над осадком не просветлеет, после чего фильтруют и промывают. Фильтрат и промывные воды выпаривают досуха и прокаливают в платиновой чашке, доводя дно ее до темно-красного каления для удаления аммонийных солей. Содержимое чашки растворяют в нескольких миллилитрах горячей воды, фильтруют и промывают, сохраняя небольшой объем. Вновь прибавляют аммиачный раствор углекислого аммония и повторяют осаждение и последующие операции до тех пор, пока прибавляемый реактив не перестанет вызывать помутнение. Последний фильтрат переносят в платиновый тигель, прибавляют несколько капель соляной кислоты и выпаривают досуха. Затем осторожно нагревают для удаления аммиачных солей, постепенно усиливая нагревание до покраснения. Затем охлаждают и взвешивают сухой остаток (масса *а*). Этот сухой остаток растворяют в дистиллированной воде, фильтруют через маленький беззольный фильтр, сжигают его в платиновом тигле, по охлаждении взвешивают. Получают массу *в* — масса примесей. Разность между двумя взвешиваниями *а* и *в* даст сумму хлоридов калия и натрия во взятом объеме воды. Отделение калия основано на том, что хлорплатинат калия нерастворим в спирте. Для определения калия к раствору хлоридов калия и натрия прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты и 1 *мл* хлорной платины на каждые 30 *мг* суммы хлоридов. Выпаривают до густого сиропа на водяной бане и дают высохнуть при комнатной температуре. Обрабатывают на холоду 80%-ным спиртом, фильтруют и промывают

спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет бесцветным. Дают фильтру высохнуть и растворяют осадок на фильтре горячей водой. Раствор выпаривают досуха в платиновой чашке, недолго сушат при 100°С и взвешивают, как K_2PtCl_6; масса калия составляет 16,09%, а масса хлористого калия — 30,67%. Вычитая из массы суммы хлоридов калия и натрия массу хлористого калия, получают массу хлористого натрия. Масса натрия составляет 39,34% хлористого натрия.

Натрий

3.52. Метод определения натрия основан на образовании цинкуранилнатриевого ацетата, нерастворимого в избытке реактивов

$$(UO_2)_3\,ZnNa\,(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O.$$

Амоний, кальций и магний определению не мешают, калий мешает при содержании свыше 35 *мг* в 1 *л*, поэтому операции предварительного выделения отпадают. Так как осаждение должно производиться большим избытком реактива, то требуется предварительное упаривание воды до малого объема.

Подготовка к определению сводится к концентрированию воды до одного или нескольких миллилитров в зависимости от предполагаемого содержания натрия. При содержании натрия 7—8 *мг* в объеме, взятом для определения, требуется концентрирование до 1 *мл;* при содержании 15—16 *мг* натрия во взятом объеме концентрирование ведется до 2 *мл* и т. д. О приблизительном содержании натрия в водах судят по разности эквивалентов между анионами и катионами в пересчете на натрий.

3.53. В зависимости от характера вод предварительная обработка ведется следующим образом.

1. Для вод с невысоким солевым составом (сухой остаток 100—200 *мг* в 1 *л*), низкой цветностью (5—10 градусов платино-кобальтовой шкалы) и незначительным содержанием сульфатов (следовательно, главным образом карбонатных вод) обработка ведется так: 0,5—1 *л* исследуемой воды, нейтрализованной 0,1 н. соляной кислотой по щелочности упаривают сначала в большом стакане (лучше иенского стекла), затем постепенно переводят в маленький стакан, в котором и выпаривают окончательно до 1—2 *мл* в зависимости от содержания натрия и количества прибавляемого реактива.

2. Воды, содержащие гуминовые вещества (например, воды рек, прудов, озер, болотные и пр.), освобождаются от последних прокаливанием сухого остатка: определенный объем воды упаривается (без предварительного подкисления) в стакане (лучше иенского стекла) до небольшого объема, затем переводят в платиновую или фарфоровую чашечку, упаривают досуха, высушивают полчаса при 100°С и прокаливают осторожно до полного обугливания органических веществ. Осадок растворяют в небольшом количестве горячей (прокипяченной) дистиллированной воды и отфильтровывают через маленький предварительно промытый фильтр от нерастворившегося остатка. Фильтрат и промывные воды соединяют, нейтрализуют 0,1 н. соляной кислотой до оранжевого оттенка по метиловому красному и концентрируют в маленьком стаканчике до требуемого объема 1—2 *мл*.

3. В водах, содержащих большое количество сульфатов, выпадающих при концентрировании в виде гипса, сульфаты можно удалить (зная их содержание) установленым по расчету количеством раствора хлористого бария (удобен раствор хлористого бария, 1 *мл* которого отвечает 10 *мл* SO_4^{2-}). Лучше прибавлять раствор хлористого бария в количестве, несколько меньшем теоретического. Определенный объем воды, нейтрализованной (по щелочности) 0,1 н. соляной кислотой, выпаривают до объема около 100 *мл* и затем осаждают раствором хлористого бария. Оставляют стоять несколько часов на песчаной бане, по охлаждении фильтруют через плотный фильтр и фильтрат сгущают до необходимого объема.

3.54. При определении готовятся следующие реактивы:

1) уксуснокислый уран $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ в количестве 20 *г* и уксусная кислота 30%-ная 12 *г*, дистиллированная вода 98 *мл*;

2) уксуснокислый цинк $Zn(C_2H_3O_2) \cdot 2H_2O$ в количестве 60 *г*, уксусная кислота 30%-ная 6 *г*, дистиллированная вода 64 *мл*. После растворения солей при нагревании оба раствора смешивают еще горячими, добавляют небольшое количество хлорида натрия и оставляют не меньше чем на 24 *ч*. Полученный раствор цинкуранилацетата отфильтровывают и хранят в склянке стекла пайрекс или парафинированной;

3) спирт 95%-ный, насыщенный осадком цинк-натрийуранила. Для приготовления берут 5—10 *мл* раст-

вора цинкуранилацетата и добавляют в него по каплям при перемешивании насыщенный раствор поваренной соли. При этом выпадает осадок, который отфильтровывают и отмывают от хлор-иона несколькими порциями этилового спирта. Отмытай осадок переносят в склянку или колбу вместимостью 100 *мл*, заливают 95%-ным этиловым спиртом и оставляют стоять в течение 6 *ч* при периодическом взбалтывании. Насыщенность раствора проверяется наличием осадка.

3.55. Для определения к концентрированному 1—2—3 *мл* образцу воды прибавляют соответственно 10—20—30 *мл* цинкуранилового реактива, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять на 1—1,5 *ч* при комнатной температуре (15—20°С), затем отфильтровывают через взвешенный тигель с пористой стеклянной пластинкой № 4 (марки «Дружная горка» с отсасыванием, собирая фильтрат в пробирку, вставленную в колбу для отсасывания. Отсасывание регулируют так, чтобы фильтрация происходила медленно, по каплям. Осадок со стенок стакана смывают небольшими порциями фильтрата. Когда весь осадок перенесен на фильтр и жидкость полностью удалена, приступают к промыванию осадка на фильтре спиртом, насыщенным уксуснокислым цинк-натрийуранилом. Струю спирта направляют из маленькой промывалки кругом по стенкам тигля, отсасывают и повторяют эту операцию 7—8 раз. Всего на промывание расходуется спирта 35—45 *мл*. Затем таким же образом промывают эфиром. Фильтрование осадка и смыв его фильтратом со стакана должны производиться без перерывов, чтобы реактив не успевал подсыхать на стенках стакана и особенно на фильтре. Стенки фильтра после промывания эфиром должны быть совершенно чистыми. Для удаления эфира из осадка после промывания просасывают минут 15 воздух. Тигель ставят в эксикатор и через 1—2 *ч* взвешивают. Если во взятом для определения объеме натрия свыше 15 *мг*, то тигель с осадком оставляют в эксикаторе до другого дня и тогда взвешивают. Более долгое хранение в эксикаторе массы осадка уже не меняет (высушивание осадка при температуре от 50 до 90°С дает ту же массу). Количество натрия X в *мг/л* исследуемой воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{0{,}01495\, n \cdot 1000}{V},$$

где n — масса сухого осадка, *мг*;

V — объем испытуемой воды, взятой для определения, *мл*;

0,01495 — коэффициент для пересчета массы осадка на натрий (*а*). Описанный способ дает возможность точно определить незначительное количество натрия, так как 1 *мл* натрия дает 66,88 *мг* тройной соли.

3.56. Регенерация уранила. Ввиду ценности солей уранила, наряду с большим расходом реактива на каждое определение, фильтраты после отделения натрия сливают в общую склянку и по накоплении в достаточном количестве регенерируют уксусно-кислый уранил. Таким же путем собирают и осадки тройной соли. Регенерация уранила производится следующим образом. Собранный фильтрат взбалтывают с хлористым натрием; 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 избытком хлористого аммония и аммиака. Оставляют при частом и сильном перемешивании на кипящей бане на несколько часов. Дают уранату аммония осесть, промывают декантацией горячей водой до тех пор, пока осадки не начнут в виде коллоида переходить в раствор; затем отсасывают, еще раза два промывают на фильтре и растворяют горячей уксусной кислотой. Выделившийся после испарения уксусной кислоты уранилацетат еще раз перекристаллизовывают из воды, слабо подкисленной уксусной кислотой.

Калий

3.57. Для определения калия в воде служит кобальтонитритный метод. Этот метод не требует сложной и продолжительной операции отделения щелочноземельных металлов и выделения калия в виде его хлорида, в то же время он менее точен, чем хлороплатинатный. При малых содержаниях калия описываемый метод дает даже более точные результаты, так как прокаливание хлоридов, необходимое при хлороплатиновом методе, хотя и крайне осторожное, но достаточное для полного удаления аммонийных солей, ведет неизбежно к потере калия вследствие летучести его хлорида.

Кобальто-нитритный метод основан на осаждении калия азотисто-кислым натрием — кобальтом $Na_3CO(NO_2)_6$ в виде трудно растворимой тройной азотистокислой соли калия, натрия и кобальта и последующим титрованием перманганатом калия.

Окисление тройной азотистокислой соли калия, натрия и кобальта схематично протекает по следующему уравнению:

$$22\,KMnO_4 + 33\,H_2SO_4 + 10\,K_2NaCo(NO_2)_6 = 11\,K_2SO_4 + 20\,KNO_3 + 10\,NaNO_3 + 10\,Co(NO_3)_2 + 5\,N_2O_5 + 22\,MnSO_4 + 33\,H_2O.$$

3.58. При определении используются следующие реактивы:

1) 0,05 н. перманганат калия (1,58 *г* в 1 *л*);

2) 0,05 н. щавелевая кислота (3,1500 *г* в 1 *л*);

3) насыщенный раствор хлористого натрия (45 *г* + + 100 *мл* дистиллированной воды);

4) 10%-ный раствор азотистокислого натрия (10 *г* $NaNO_2$ до 100 *мл* дистиллированной воды);

5) хлористый кобальт, 10%-ный раствор (10 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ до 100 *мл* воды);

6) спирт разбавленный (1 ч. 95%-ного спирта + 3 ч. дистиллированной воды);

7) ледяная уксусная кислота;

8) серная кислота 1 : 2 (1 объем концентрированной H_2SO_4 + 2 объема воды);

9) серная кислота нормальная (2,8 *мл* концентрированной серной кислоты удельного веса 1,84 до 100 *мл* воды).

3.59. Для количественного определения предварительно проводят качественную реакцию и в зависимости от содержания калия в воде отмеривают определенный объем (обычно 100—500 *мл*), прибавляют нормальной серной кислоты в количестве, несколько превышающем необходимое для перевода в сульфаты имеющихся в воде хлоридов, карбонатов и нитратов. Для этого берут нормальную серную кислоту в количестве миллилитров, равном сумме миллиграмм-эквивалентов Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, приведенных к объему, взятому для определения, и сверх этого количества еще 0,2—0,3 *мл*. Подкисленную таким образом воду выпаривают в платиновой чашке досуха. Осадок в чашке высушивают в сушильном шка-

фу при 100—150°С и затем прокаливают для удаления органических веществ и следов аммония, присутствующих в воде. Прокаливание ведут осторожно, передвигая пламя горелки по дну чашки; при этом чашка должна быть прикрыта часовым стеклом для предохранения от возможных потерь при растрескивании осадка. После того как обугливший осадок побелеет, прокаливание заканчивают. Осадок растворяют в небольшом количестве горячей дистиллированной воды и отфильтровывают от нерастворившихся частиц в стакан через предварительно промытый беззольный фильтр («синяя лента»). Частицы осадка, приставшие к часовому стеклу, смывают туда же. Тщательно промывают, затем фильтрат переносят в фарфоровую чашку емкостью 50 *мл* и упаривают на водяной бане. Вслед за этим переходят к осаждению калия. В чашку с выпаренным осадком вливают реактивы в следующем порядке: 10 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия; 10 *мл* 10%-ного хлористого кобальта; 15 *мл* 10%-ного азотистокислого натрия.

Параллельно с испытуемой пробой ставят контрольную пробу в тех же условиях, т. е. в чистую фарфоровую чашку наливают указанные выше количества реактивов в том же порядке. Содержимое чашек упаривают на водяной бане, причем чашки не следует слишком низко погружать в баню, так как при этих условиях образующаяся при выпаривании корка солей быстро поднимается по стенкам чашки вверх. Упаривают до кашицеобразного состояния; при выпаривании время от времени растирают содержимое чашек стеклянными палочками (оставляя их в чашках). После охлаждения добавляют по 10 *мл* разведенной уксусной кислоты (1 : 9), тщательно перемешивают и оставляют на полчаса. Затем прибавляют по 10 *мл* дистиллированной воды, снова тщательно перемешивают и оставляют до следующего дня. На следующий день фильтруют обе пробы (испытуемую и контрольную) через маленькие пористые тигли № 4 (марки «Дружная горка») с отсасыванием. Отсасывание регулируют таким образом, чтобы фильтрация происходила медленно, по каплям. Медленная фильтрация с самого начала особенно необходима, так как иначе осадок легко проходит через фильтр. После того как останется немного жидкости, осадок смешивают с жидкостью и переносят на фильтр. Со стенок чашки осадок смывают охлажденным разбавленным спиртом (1 : 3) с

уксусной кислотой (50 *мл* спирта и 2 *мл* уксусной кислоты). На перенесение осадка расходуется 30 *мл* спирта (1 : 3). Когда весь осадок перенесен на фильтр, приступают тотчас же к промыванию его на фильтре чистым 50%-ным спиртом, направляя струю спирта из промывалки кругом по стенкам тигля. Всего на промывание расходуется 30 *мл* спирта. Тигель снимают и тщательно вытирают с внешней стороны чистой полотняной тряпочкой, затем для удаления спирта высушивают в сушильном шкафу при 80—90°С и в таком виде оставляют до следующего дня. На следующий день осадок окисляют. Для этого в чисто вымытый стакан отмеривают точно 50 *мл* 0,05 н. перманганата калия, закрывают часовым стеклом, ставят на горячую электрическую плиту с открытой обмоткой и нагревают до кипения. Как только раствор перманганата калия закипит, его тотчас же снимают, прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 2 по объему) и вновь нагревают до кипения. В этот стакан при помощи стеклянной палочки погружают тигель с осадком и окисляют ровно 2 *мин*. В течение этого времени тигель в стакане повертывают стеклянной палочкой и, наклоняя стакан, приводят жидкость в соприкосновение с осадком, могущим подняться на стенки стакана. Спустя ровно 2 *мин* приливают точно 50 *мл* 0,05 н. щавелевой кислоты (пипетка должна быть заранее подготовлена), ставят на электрическую плитку и нагревают до 70—80°С, при этом повертывают тигель стеклянной палочкой во избежание толчков, затем снимают с печи. Далее приступают к окислению контрольной пробы, которое ведут точно таким же образом.

По окончании двухминутного окисления в контрольную пробу, помимо 50 *мл* 0,05 н. щавелевой кислоты, прибавляют еще точно 10 *мл* той же кислоты (итого 60 *мл*), после чего нагревают до 70—80°С.

Тигли оставляют до обесцвечивания дна, покрывающегося во время окисления перекисью марганца. Продолжительность стояния тиглей не менее 40—50 *мин*. Затем тигли опять подогревают до 70—80°С и оттитровывают 0,05 н перманганатом калия. Последний из бюретки сначала прибавляют быстро по каплям, а затем медленно, до появления неисчезающего розового окрашивания. Отмечают число миллилитров пошедшего на титрование перманганата калия. Затем в одну из оттитрованных проб прибавляют 10 *мл* 0,05 н. щавелевой ки-

слоты (той же пипеткой), подогревают и титруют перманганатом калия. Отмечают число миллилитров перманганата калия, идущее на 10 *мл* 0,05 н. щавелевой кислоты.

Количество калия X в *мг/л* в исследуемой воде вычисляют по формуле

$$X_{\text{к}} = \frac{a - (b - c)K \cdot 0{,}344 \cdot 1000}{V},$$

где a — количество 0,05 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование пробы исследуемой воды, *мл*;

b — то же, из расходованное на титрование контрольной пробы реактивов, *мл*;

c — количество 0,05 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование 10 *мл* 0,05 н. раствора щавелевой кислоты, *мг*;

K — коэффициент титра 0,05 н. раствора перманганата калия;

V — объем исследуемой воды, взятой для определения, *мл*;

0,344 — коэффициент пересчета миллилитров 0,05 н. раствора перманганата калия на 1 *мг* калия.

Коэффициент для пересчета на калий 1 *мл* 0,05 н. перманганата, рассчитанный по уравнению реакции, равняется 0,355 *мг*. Однако для пересчета на калий следует пользоваться эмпирическим коэффициентом, равным 0,344 для 0,05 н. раствора, выведенным Мильне.

Соединение азота

3.60. Азотосодержащие вещества в природных водах образуются в результате биохимических процессов разложения белковых тел.

Для характеристики процесса разложения при санитарном анализе необходимо определить азот в трех его формах: 1) аммиака; 2) азотистой кислоты и 3) азотной кислоты.

3.61. Азот солевого аммиака. Различают аммиак солевой, находящийся в воде в виде аммонийных солей, и альбуминоидный, входящий в состав белковых соединений.

Как уже было отмечено, аммиак является одним из важнейших индикаторов загрязнения воды. Присутст-

ствие аммиака в воде свидетельствует о проникании в нее разлагающихся продуктов животного происхождения, т. е. присутствие аммиака в воде говорит о наличии поверхностных загрязнений.

Аммиак, обнаруживаемый в воде при одновременном отсутствии нитритов и нитратов, свидетельствует о свежем загрязнении воды; аммиак, находящийся в воде совместно с нитритами и нитратами, указывает на происходящие уже процессы минерализации аммиачных соединений.

Наличие аммиака в воде не всегда связано с белками поверхностных загрязнений. Безупречная в санитарном отношении вода подземных водоемов (артезианская) нередко содержит значительные количества аммиака, который получается в результате восстановления азотнокислых соединений водными бактериями.

3.62. Для определения солевого аммиака существуют два способа:

а) прямая реакция непосредственно в исследуемой воде;

б) дистилляция. Последний метод применяется при значительной цветности и большой жесткости воды, а также в тех случаях, когда аммиак содержится в большом количестве.

3.63. Необходимыми реактивами при определении являются:

1) реактив Несслера. 50 *г* йодистого калия растворяют в 50 *мл* безаммиачной воды, отдельно растворяют 35 *г* сулемы в 150 *мл* нагретой до кипения безаммиачной воды. Горячий раствор сулемы приливают к раствору йодистого калия до появления нерастворимого красного осадка. Фильтруют раствор через стеклянную вату и слой прокаленного асбеста.

В фильтрованный раствор прибавляют 150 *г* чистого едкого калия, растворенного в 300 *мл* безаммиачной воды. К полученному раствору приливают безаммиачную воду до объема 1 *л* и 5 *мл* раствора сулемы. Реактив оставляют стоять в темном месте до полного осветления и в дальнейшем хранят также в темноте хорошо закрытым пробкой (стеклянной). При употреблении берут пипеткой, не взмучивая осадка, необходимую порцию раствора или осторожно декантируют.

При отсутствии сулемы раствор реактива Несслера можно готовить иначе: нужно растереть в фарфоровой

ступке 10 *г* йодной ртути с небольшим количеством дистиллированной воды, смыть полученную кашицу в сосуд, прибавить 5 *г* йодистого калия и охлажденного раствора щелочи (20 *г* едкого кали растворяют в 50 *мл* дистиллированной воды) и довести объем раствора дистиллированной водой до 100 *мл*. Раствор отстаивают в течение трех суток, затем осторожно сливают с осадка и хранят в темном шкафу в сосуде темного стекла;

2) стандартный раствор хлористого аммония, содержащий в 1 *мл* 1 *мг* азота, получается путем растворения в 1 *л* дистиллированной воды 3,82 *г* хлористого аммония, очищенного возгонкой.

Расчет навески определяется следующим соотношением:

$$53{,}50 — 14{,}01;$$

$$X — 1;$$

$$X = \frac{53{,}50}{14{,}01} = 3{,}82 \text{ } г \text{ хлористого аммония.}$$

Приготовленный указанным путем стандартный раствор хлористого аммония разбавляют в 20 раз дистиллированной водой, получая таким образом титрованный раствор, содержащий в 1 *мл* 0,05 *мг* азота;

3) 50%-ный раствор сегнетовой соли получается путем растворения 50 *г* сегнетовой соли в 100 *мл* безаммиачной дистиллированной воды. Раствор сегнетовой соли не должен давать желтого окрашивания с реактивом Несслера. Наличие такого окрашивания будет свидетельствовать о загрязнении препарата аммиаком. Для устранения последнего к приготовленному раствору сегнетовой соли прибавляют несколько миллилитров реактива Несслера, взбалтывают и оставляют раствор в покое на несколько дней. По прошествии этого срока сливают раствор при помощи сифона во флакон, который надо держать закрытым.

Помимо указанных реактивов, для определения азота аммиака необходима безаммиачная дистиллированная вода (дистиллированная вода, хранящаяся в лаборатории, нередко содержит аммиак), которая готовится следующим образом. Дистиллированную воду кипятят в колбе в течение 1 *ч*, затем колбу закрывают резиновой пробкой с просверленным в середине ее отверстием. В отверстие вставляют изогнутую под прямым уг-

лом стеклянную трубку, свободный конец которой в свою очередь при помощи резиновой трубки соединяется со склянкой Дрекселя, которая заполнена до половины серной кислотой. Серная кислота поглощает аммиак из воздуха, когда он проходит в колбу, где получается вакуум вследствие охлаждения находящейся над жидкостью среды.

Безаммиачную воду можно получить также фильтрованием дистиллированной воды через достаточно толстый слой пермутита с величиной зерен 0,25—1 *мм*.

3.64. Подготовка воды к анализу. Реактив Несслера с солями кальция и магния дает нерастворимые осадки, обусловливающие помутнение исследуемой воды и мешающие определению в ней аммонийного азота. Для предупреждения этого необходимо удалить из исследуемой воды соли кальция и магния, что делается следующим способом.

В цилиндр с притертой пробкой наливают 250—300 *мл* исследуемой воды и прибавляют 1 *мл* крепкого (1:2) раствора едкого натра и 1 *мл* насыщенного раствора углекислого натрия, взбалтывают и дают осесть образовавшемуся осадку, состоящему из углекислого кальция $CaCO_3$ и гидрата окиси магния $Mg(OH)_2$.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl;$$

$$MgCl_2 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Для исследования аммонийного азота берут пипеткой прозрачную жидкость над образовавшимся осадком.

Если вода содержит небольшое количество указанных соединений, то, прибавив на каждые 100 *мл* исследуемой воды по 2 *мл* 50%-ного раствора сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), можно предупредить осаждение реактивом Несслера соединений, препятствующих определению.

3.65. Прямой метод количественного определения азота аммиака производится на одном из колориметрических приборов.

В мерную колбу на 100 *мл* наливают пипеткой стандартный раствор хлористого аммония, количество которого устанавливают в зависимости от данных приближенного определения, и добавляют безаммиачную дистиллированную воду до метки, после чего содержимое колбы тщательно перемешивают. В другую мерную колбу такого же объема наливают исследуемую воду до мет-

ки. К содержимому обеих колб прибавляют пипеткой 2—4 *мл* 50%-ного раствора сегнетовой соли (количество варьируется в зависимости от степени жесткости воды), перемешивают содержимое колб и оставляют их в покое на несколько минут. Затем в обе колбы одновременно наливают пипеткой по 2 *мл* реактива Несслера и снова тщательно перемешивают их содержимое. Реактив Несслера окрашивает пробы, содержащие аммиак, или слои аммония в желтый цвет вследствие образования йодистого меркураммония (NH_2Hg_2JO).

По истечение 10 *мин* с момента прибавления реактива Несслера содержимое колб переливают в колориметрические цилиндры Генера (рис. 14) и производят

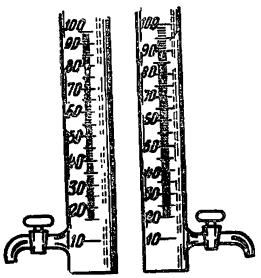


Рис. 14. Цилиндры Генера

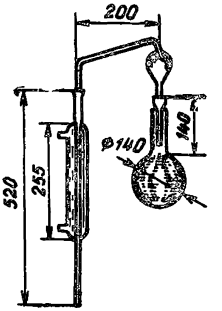


Рис. 15. Прибор для отгонки аммиака

колориметрирование. По результатам колориметрирования находят содержание аммиака в пробе.

Допустим, что по ходу определения для уравновешивания окраски в обоих цилиндрах пришлось убавить жидкость в стандартном цилиндре до деления 67 *мл*, тогда содержание азота аммиака X в *мг/л* в пробе найдем по расчету.

$$X = \frac{67 \cdot 0{,}05 \cdot 10}{100} = 0{,}34.$$

3.66. Метод дистилляции аммиака применяется обычно в тех случаях, когда исследуемая вода содержит очень много аммиачных солей или когда она заметно окрашена.

Сущность его состоит в том, что аммиак вытесняется при перегонке из его соединений и поглощается дистиллированной водой. В последней он определяется колориметрически. Для отгонки аммиака пользуются специальным аппаратом.

В перегонную колбу (рис. 15) наливают 500 *мл* исследуемой воды и прибавляют к ней 25 *мл* буферной фосфатной смеси с pH=7,4, приготовленной путем растворения в 1 *л* безаммиачной дистиллированной воды 14,3 *г* одноосновного фосфата калия KH_2PO_4 и 90,15 *г* двухосновного фосфата калия K_2HPO_4.

Соединяют части прибора и отгоняют 200 *мл* в мерную колбу метки. Для определения берут 100 *мл* этого отогнанного раствора в мерную колбу. Оставшуюся в колбе после отгона аммонийного азота воду сохраняют для определения в ней альбуминоидного азота.

В другую мерную колбу также на 100 *мл* наливают при помощи пипетки с делениями стандартный раствор хлористого аммония, при определении количества которого сообразуются с данными приближенного определения. Затем в колбу наливают до метки безаммиачную дистилированную воду и перемешивают ее содержимое. После этого в обе колбы наливают пипеткой по 2 *мл* реактива Несслера и перемешивают, причем получается желтое окрашивание. Определение производится обычным путем в колориметрических цилиндрах.

Допустим что в мерную колбу налито 1 *мл* стандартного раствора, в котором содержится 0,05 *мг* азота. Из 500 *мл* исследуемой воды отогнано 200 *мл* и для определения взято 100 *мл* отогнанного раствора.

Равенство окрасок отмечалось при высоте столба жидкости в цилиндре с исследуемой водой, равной 100, а высота столба жидкости в цилиндре со стандартом была 50. Тогда содержание азота аммиака X в *мг/л* найдем по расчету

$$X = \frac{50 \cdot 0{,}05 \cdot 2{,}2}{100} = 0{,}10.$$

3.67. Азот альбуминоидного аммиака. Щелочной раствор марганцовокислого калия при кипячении разрушает азотосодержащие органические вещества воды, переводя азот в аммиак. Последний отгоняется и определяется по методу солевого аммиака.

Для определения необходимо приготовить следующие реактивы:

1) щелочной раствор марганцовокислого калия; растворяют 400 *г* едкого калия или 285 *г* едкого натра и 16 *г* марганцовокислого калия в 2 *л* дистиллированной воды; раствор упаривают до 1 *л;* затем жидкость переливают в склянку и закрывают ее пробкой. Раствор обычно имеет зеленый цвет;

2) реактив Несслера.

К оставшейся после отгона аммонийного азота воде прибавляют 25 *мл* щелочного раствора марганцовокислого калия, быстро соединяют с перегонным аппаратом и отгоняют 200 *мл* в мерную колбу. В отогнанном растворе определяют азот альбуминоидного аммиака методом колориметрии.

3.68. Азот нитритов. Повышенное содержание в воде неустойчивой азотистой кислоты является характерным показателем свежего загрязнения. Постоянное присутствие азота нитритов в воде свидетельствует о беспрерывном поступлении в водоем органических веществ и о происходящем процессе их минерализации. С прекращением подтока органических веществ азот нитритов исчезает, так как последние быстро переходят в нитраты.

Для определения азота нитритов необходимы следующие реактивы:

1) реактив Грисса, состоящий из двух компонентов: раствора альфанафтиламина и раствора сульфаниловой кислоты. Первый готовится следующим образом: 0,2 *г* альфанафтиламина $C_{10}H_7NH_2$ растворяют в фарфоровой чашке в 20 *мл* дистиллированной воды при нагревании до кипения. На поверхности воды при этом будут плавать мелкие жирные капли фиолетового цвета. Полученный реактив осторожно добавляют к 150 *мл* 12%-ного раствора уксусной кислоты, стараясь чтобы жирные пятна не попадали в уксусную кислоту.

Вторая часть реактива Грисса состоит из раствора 0,5 *г* сульфаниловой кислоты $NH_2C_6H_4H\ O_3$ в 150 *мл* 12%-ного раствора уксусной кислоты, приготовляемого при нагревании; оба раствора отдельно хранят в темных склянках с притертыми пробками и смешивают вместе перед употреблением. Смесь должна быть бесцветной, допускается лишь слабо-розовая окраска ее;

2) стандартный раствор азотистокислого натрия, в 1 *мл* которого содержится 1 *мг* азота.

Навеска для 1 *л* раствора определяется расчетом из следующего соотношения:

$$69{,}01 - 14{,}01;$$

$$X - 1;$$

$$X = \frac{1 \cdot 69{,}01}{14{,}01} = 4{,}926\ г.$$

Эту навеску нужно сделать точно на аналитических весах и растворить в 1 *л* дистиллированной воды, пользуясь мерной колбой.

Разбавляя полученный раствор в 100 раз, получают раствор азотистокислого натрия, содержащий в 1 *мл* 0,01 *мг* азота.

3.69. Для качественного и приближенного количественного определения наливают в пробирку 10 *мл* исследуемой воды, прибавляют 0,5 *мл* реактива Грисса и нагревают в водяной бане при 70—80°С в течение 5 *мин.* В присутствии нитритов появляется розовая окраска. По интенсивности окраски (описанной в табл. 18) можно определить приближенно содержание азота нитритов в миллиграммах на 1 *л* воды.

Таблица 18

Окрашивание при рассмотрении пробирки сверху вниз на белом фоне	Качественная оценка	Приблизительное содержание нитритов	
		в миллиграммах ангидрида азотистой кислоты N_2O_3 в 1 *л*	в миллиграммах азота N в 1 *л*
Отсутствует	Отсутствует	Менее 0,002	Менее 0,0007
Слабо-розовое	Ничтожные следы	0,002—0,010	0,0007—0,004
Светло-розовое	Слабые следы	0,01—0,05	0,004—0,019
Розовое	Следы	0,05—0,1	0,019—0,04
Красное	Значительное количество	0,01—0,5	0,04—0,2
Ярко-красное	Много	0,5—1,0	0,2—0,4

Как и в случае исследования азота аммиака, в протокол вносятся только качественные показатели. Количественное определение азота нитритов производится следующим способом. В одну мерную колбу на 100 *мл* при помощи пипетки, руководствуясь данными приближенного определения, вливают точное необходимое количество стандартного раствора азотистокислого натрия с содержанием 0,01 *мг/мл* его и дополняют колбу до метки свежеперегнанной дистиллированной водой. В другую

колбу вливают исследуемую воду, освобожденную от мути и окрашивающих ее веществ. Одновременно в обе колбы пипеткой вливают по 5 *мл* реактива Грисса, перемешивают их содержимое и оставляют колбы в покое на 20 *мин* при комнатной температуре или на 10 *мин* при нагревании в водяной бане при температуре 60—70°С. При наличии нитритов пробы приобретают розовую окраску. Содержимое колб переливают в колориметрические цилиндры и производят колориметрирование.

3.70. Азот нитратов. Азотная кислота является конечным продуктом окисления азотосодержащих веществ. При отсутствии азота аммиака и нитритов содержание в воде азота нитратов свидетельствует о полной минерализации органического вещества, следовательно, о загрязнении воды только в прошлом.

Азот нитратов в воде иногда может появляться в результате выщелачивания азотнокислых солей из почвы, где они могут получаться также вследствие разложения органического вещества.

Для определения азота нитратов необходимы следующие реактивы:

1) сульфофеноловый раствор 3 *г* бесцветного фенола в 37 *г* чистой серной кислоты удельного веса 1,84 не содержащей азотной кислоты, помещают в колбу, закрываемую пробкой, в которую вставлена длинная стеклянная трубка, оттянутая в конце в капилляр. Эту колбу с содержимым нагревают на водяной бане в течение 6 *ч*, полученный таким путем реактив хранят в склянке оранжевого стекла;

2) стандартный раствор азотнокислого калия, содержащий в 1 *мл* 0,1 *мг* азота.

Навеска азотнокислого калия определяется расчетом следующего соотношения:

$$101{,}11 - 14{,}01;$$

$$X - 01;$$

$$X = \frac{0{,}1 \cdot 101{,}11}{14{,}01} = 0{,}7216 \text{ } г \text{ в } 1 \text{ } л;$$

3) 10%-ный раствор аммиака.

3.71. Нитраты под влиянием раствора фенола в серной кислоте переходят в пикриновую кислоту, которая в результате прибавления аммиака образует пикрат аммония — соединение желтого цвета:

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + 3HNO_3 = \underset{\text{пикриновая кислота}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + 3H_2O;$$

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3 = \underset{\text{пикрат аммония}}{C_6H_2(NO_2)_3ONH_4}.$$

3.72. Для определения нитратов берут две фарфоровые чашки. В одну из них наливают 10—100 *мл* исследуемой воды, а в другую 0,1—1 *мл* стандартного раствора азотнокислого калия. Дозировка в том и другом случае зависит от данных приближенного количественного определения. Затем чашки ставят на водяные бани и содержимое их выпаривают досуха.

К остатку исследуемой воды и стандарта прибавляют по 1 *мл* сульфофенолового раствора и тщательно растирают стеклянной палочкой так, чтобы реактив смешался со всем остатком. Пробу оставляют в покое на 5 *мин.* По истечении этого срока в каждую чашку наливают при помощи мерного цилиндра по 10 *мл* дистиллированной воды и перемешивают стеклянной палочкой, затем наливают в них по 10 *мл* 10%-ного раствора аммиака и снова перемешивают стеклянной палочкой. При наличии нитратов жидкость в чашечках окрасится в желтый цвет вследствие образования пикрата аммония. Содержимое чашечек переливают в цилиндры Генера, доливают в каждый цилиндр дистиллированную воду до 100 *мл* и производят колориметрирование.

Железо

3.73. В подземных водах железо присутствует почти исключительно в форме бикарбоната закиси. Попадая в открытые водоемы, под влиянием потери поверхностной водой углекислоты, бикарбонат распадается и гидролизирует с выделением гидрата закиси железа, который под действием растворенного кислорода переходит в гидроокись, затем в водную окись железа.

$$Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 + H_2O + CO_2;$$

$$FeCO_3 + H_2O \leftarrow Fe(OH)_2 + CO_2;$$

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O.$$

С другой стороны, биохимические процессы донных отложений, ведущие часто к полному отсутствию кислорода в придонных слоях водоема, являются источником

регенерации закисных соединений железа и перехода их снова в растворимое состояние.

3.74. Гуминовые вещества цветных вод и другие органические соединения оказывают защитное действие на небольшие количества коллоидальной гидроокиси железа, образуя отчасти комплексные соединения, так что в воде открытых водоемов железо обычно находится в некотором динамическом равновесии разнообразных форм своего физико-химического состояния: от растворимого бикарбоната закиси до коллоидальной гидрозакиси и гидроокиси, от сложных комплексных соединений с органическим веществом до грубой взвеси коагулировавшей водной окиси.

3.75. Содержание железа в воде делает ее непригодной к использованию, так как придает воде неприятный вкус и запах, вызывает побурение при стоянии.

Метод определения основан на том, что роданистый аммоний в растворах, содержащих ион окисного железа, в кислой среде окрашивает жидкость в красный цвет; интенсивность окраски зависит от концентрации железа

$$FeCl_3 + 3\,NH_4CNS = 3\,NH_4Cl + Fe\,(CNS)_3.$$

3.76. При определении применяются реактивы:

1) стандартный раствор железа: растворяют 0,8636 *г* железо-аммониевых квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в мерной литровой колбе, добавляют 10 *мл* крепкой серной кислоты и доводят до 1 *л* дистиллированной водой; 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Fe;

2) роданистый аммоний или калий 50%-ный раствор;

3) персульфат аммония в кристаллах;

4) крепкая соляная кислота (уд. вес 1,19), свободная от железа.

3.77. Определение общего содержания железа. К 100 *мл* испытуемой воды или меньшему количеству, предварительно доведенном до объема 100 *мл* дистиллированной водой, добавляют 2 *мл* крепкой соляной кислоты и несколько кристаллов персульфата аммония.

Содержимое колбочки хорошо перемешивают и затем к окисленной таким образом пробе добавляют 2 *мл* роданистого аммония.

Полученную окраску сравнивают в цилиндрах Генера с образцовыми растворами соответственной концентрации, обработанными одновременно с испытуемыми пробами.

3,78. Определение окисного и закисного железа. Содержание в воде окиси железа определяют так же, как и содержание общего железа, только в этом случае не добавляется персульфат в испытуемую пробу и в стандартные растворы. Сравнение получаемых окрасок в этом случае следует производить немедленно, так как интенсивность окраски непостоянна из-за восстановительных процессов.

3.79. Закисное железо вычисляют по разности из двух вышеописанных определений общего количества железа и окиси железа. Метод является весьма чувствительным и позволяет определять до 0,05 *мг* железа в 1 *л*. В мутных водах существенным недостатком метода является переход в раствор железа из мелкой минерально-илистой взвеси вследствие высокой концентрации Н-ионов, требуемой для реакции. Окисление персульфатом аммония может быть заменено окислением 10 каплями 3%-ной перекиси водорода или бертолетовой солью; в последнем случае к 100 *мл* исследуемой воды добавляют 2 *мл* концентрированной HCl, 2 *мл* насыщенного раствора бертолетовой соли и нагревают в течение 15 *мин* на кипящей водяной бане. По охлаждении определяют Fe. В цветных водах для компенсации окраски следует пользоваться цветными компенсационными шкалами.

3.80. В тех случаях, когда в присутствии взвешенных веществ требуется определение растворенного железа, помимо общего, рекомендуется следующий способ подготовки воды к анализу.

Для определения растворенного железа проба на месте должна быть помещена в отдельную склянку. Для отделения от мути и осадка пробу воды в лаборатории фильтруют через беззольный фильтр, предварительно подкислив ее до pH=4,0 ÷ 4,5. Для этого, открыв склянку, пипеткой на дно вводят нормальную соляную кислоту (8,4 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 до 100 *мл* воды) в количестве миллилитров, равном щелочности воды в *мг-экв*, умноженной на объем склянки, выраженный в долях литра (например, $n \cdot 0{,}15$ при объеме склянки 150 *мл*, где n — щелочность воды по метиловому оранжевому).

Склянку закрывают пробкой и взбалтывают.

3.81. Фильтры (синяя лента), употребляемые для фильтрования железа, должны быть предварительно тщательно промыты дистиллированной водой с соляной

кислотой (2 *мл* концентрированной соляной кислоты на 100 *мл* воды) и затем чистой водой до отсутствия кислой реакции. Производят пробу на чистоту промывания от железа: 50 *мл* фильтрата подкисляют 1 *мл* концентрированной HCl, прибавляют персульфат аммония и 1 *мл* роданистого аммония. Полученная окраска фильтрата не должна отличаться от окраски 50 *мл* чистой дистиллированной воды, обработанной теми же реактивами.

Хлор-ион

3.82. Определение хлор-иона производится титрованием раствором азотнокислого серебра при содержании хлора от 25 *мг* до 1 *г/л*. Для вод с содержанием хлор-иона от 1 *мг/л* и выше хорошие результаты дает меркурометрический метод. При содержании Cl^- менее 1 *мг/л* пользуются колориметрическим методом с дифенилкарбазидом.

3.83. Объемный метод с азотнокислым серебром. Метод основан на осаждении хлора азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия. Пока в растворе имеются хлориды, происходит выпадение AgCl; при отсутствии хлор-иона образуется хромат серебра, что вызывает появление красноватой окраски.

Реакция проходит по уравнениям:

$$NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl;$$

$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3.$$

3.84. Для выполнения определения готовят реактивы:

1) титрованный раствор хлористого натрия. 1,649 *г* химически чистого хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*; содержит 1 *мг* хлора. Для приготовления химически чистого хлористого натрия приготовляют насыщенный раствор NaCl, приливают к нему крепкую соляную кислоту или пропускают до насыщения газообразный HCl. Выпавший осадок отсасывают на воронке, промывают дистиллированной водой, сушат под тягой в фарфоровой чашке, растирают в порошок и вновь сушат в электропечи при 500—600°С до постоянной массы;

2) титрованный раствор азотнокислого серебра. 4,80 *г* кристаллов нитрата серебра растворяют в 1 *л* дистиллированной воды; при установке титра азотнокис-

лого серебра последнее желательно точно подогнать так, чтобы 1 *мл* отвечал 1 *мг* хлора;

3) раствор хромовокислого калия. Растворяют 50 *г* нейтрального хромата калия в небольшом количестве воды, прибавляют нитрат серебра до образования легкого красного осадка; через день или два фильтруют и разбавляют фильтрат до 1 *л* дистиллированной водой.

Для установки титра азотнокислого серебра берут 10 *мл* раствора хлористого натрия, вливают в коническую колбу, разбавляют до 100 *мл* дистиллированной водой, прибавляют 1 *мл* раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра. После того как лимонно-желтая окраска мутного от хлористого серебра раствора перешла в оранжевато-желтую, не исчезающую в течение 15—20 *сек*, титрование окончено. Для уточнения полученного ориентировочного результата прибавляют к оттитрованному раствору 1—2 капли титрованного раствора хлористого натрия до исчезновения красноватого оттенка и титруют новую порцию хлористого натрия, пользуясь первым оттитрованным раствором как цветовым стандартом. Титрование считают оконченным, как только будет замечена слабая не исчезающая при встряхивании раствора разница оттенков: оранжеватого в титруемом растворе и чисто желтого в стандарте.

Титрование повторяют три раза. Поправочный коэффициент K к титру азотнокислого серебра равен:

$$K = \frac{30}{n + n_1 + n_2},$$

где n, n_1 и n_2 — количество азотнокислого серебра, пошедшее на каждое из трех титрований, *мл*.

3.85. Перед определением воду к анализу необходимо подготовить. При цветности выше 30 *град* по платинокобальтовой шкале ее следует коагулировать сернокислым алюминием.

Реакция воды, непосредственно титруемой по Мору, не должна выходить за пределы pH, равного от 6 до 10. В присутствии значительных количеств аммонийных солей (свыше 50 *мг* на 1 *л*) этот предел должен быть сужен до pH, равного 6,5—7,2. При слишком кислой или слишком щелочной воде последняя должна быть нейтрализована (удобно по фенолфталеину). Кислые воды

при этом нейтрализуют до розовой окраски, которую убирают легкой продувкой или встряхиванием с воздухом. В случае наличия сероводорода последний должен быть удален осаждением уксуснокислым цинком. Сильно мешают титрованию фосфаты, арсенаты, сульфиты. Сульфиты могут быть легко удалены окислением до сульфатов.

При большом содержании органических веществ (окисляемость выше 15 *мг* кислорода в 1 *л*) последние должны быть предварительно разрушены кипячением 100 *мл* с кристалликом перманганата. Если перманганата было прибавлено так много, что раствор при кипячении не обесцвечивается, то избыток последнего разрушается прибавкой нескольких капель спирта. Воду отфильтровывают от хлопьев перекиси марганца и доводят до объема 100 *мл* дистиллированной водой.

3.86. Для определения Cl^- берут объем воды, содержащий не более 25 *мг* хлора. При более высоком содержании хлора берут 10—15 *мл* испытуемой воды и доводят до 100 *мл* дистиллированной водой. При содержании хлоридов менее 25 *мг* в 100 *мл* берут по 100 *мл* испытуемой воды в две конические колбы, прибавляют по 1 *мл* раствора хромовокислого калия и одну из порций титруют раствором азотнокислого серебра, пользуясь второй порцией как цветовым стандартом. Титрование считают оконченным, как только будет замечена слабая не исчезающая при встряхивании раствора разница оттенков: оранжевого в титруемой пробе и лимонно-желтого в стандарте. При значительном содержании хлоридов, когда в результате титрования образуется осадок AgCl, стандарт готовят так, как описано при установке титра азотнокислого серебра. К оттитрованной ориентировочно первой пробе добавляют 2—3 капли титрованного раствора NaCl до исчезновения красноватого оттенка и титруют вторую порцию воды до появления неисчезающей разницы в оттенках с приготовленным таким образом стандартом.

Содержание хлоридов X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{nK \cdot 1 \cdot 1000}{V},$$

где n — количество раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент к титру азотнокислого серебра;

1 — количество хлора, отвечающее 1 *мл* титрованного раствора азотнокислого серебра, *мг*;

V — объем взятой для титрования испытуемой воды, *мл*.

3.87. Меркурометрический объемный метод. При прибавлении к воде, содержащей хлор-ион, азотнокислой окиси ртути образуется растворимая, но почти недиссоциированная хлорная ртуть. После связывания всего хлора избыток азотнокислой ртути может быть обнаружен по реакции с нитропруссидом натрия, в результате которой образуется нерастворимое соединение ртути, вызывающее появление мути.

Реакции идут по уравнениям:

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,NaCl = HgCl_2 + 2\,NaNO_3;$$

$$Hg(NO_3)_2 + [Fe(CN)_5NO]\,Na_2 = [Fe(CN)_5NO]\,Hg + 2NaNO_3.$$

Избыток ртути может быть также обнаружен цветной реакцией с дифенилкарбазидом.

3.88. Для определения готовятся следующие реактивы:

1) взвешивают 1,5273 *г* окиси ртути HgO, прибавляют небольшое количество концентрированной азотной кислоты до полного растворения с образованием азотнокислой окиси ртути, смывают в литровую колбу и доливают до метки дистиллированной водой; 1 *мл* раствора соответствует 0,5 *мг* хлора;

2) титрованный раствор хлористого натрия или калия для точной установки титра раствора азотнокислой окиси ртути тот же, что и для проверки нормальности раствора азотнокислого серебра;

3) 10 *г* нитропруссида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 *мл*;

4) концентрированная химически чистая азотная кислота (уд. в. 1,4).

Установка титра азотнокислой окиси ртути. В коническую колбу берут пипеткой 10 *мл* раствора хлористого натрия (1 *мл* которого содержит 0,5 *мг* хлора), добавляют 80 *мл* дистиллированной воды, вносят 0,2 *мл* концентрированной азотной кислоты, 1 *мл* раствора нитропруссида натрия и титруют раствором азотнокислой ртути до появления мути. Титрование повторяют и бе-

рут среднее. Поправочный коэффициент K к титру азотнокислой ртути вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{a - n},$$

где a — количество раствора азотнокислой окиси ртути, пошедшее на титрование, *мл*;

n — поправка на вызов мути (табл. 19).

Таблица 19

Количество азотнокислой ртути, пошедшее на 100 *мл* титруемой жидкости, *мл*	Поправка (n), вычитаемая из количества миллилитров раствора, пошедшего на титрование, *мл*	Количество азотнокислой ртути, пошедшее на 100 *мл* титруемой жидкости, *мл*	Поправка (n), вычитаемая из количества миллилитров раствора, пошедшего на титрование, *мл*
25—20	0,28	5—3	0,22
20—15	0,27	3—2	0,21
15—10	0,26	2—1	0,19
10—7	0,25	1—0,5	0,17
7—5	0,23	Дистиллированная вода	0,15

3.89. Для определения Cl^- в коническую колбу отмеривают пипеткой 100 *мл* испытуемой воды, прибавляют 0,2 *мл* концентрированной азотной кислоты, 1 *мл* раствора нитропруссида натрия и титруют азотнокислой ртутью из бюретки до появления помутнения, не исчезающего при взбалтывании (сравнивать со «свидетелем»).

Если в исследуемой воде много хлоридов, нужно брать соответственно меньшее количество воды (50, 25, 10 *мл*), но обязательно доводить дистиллированной водой до 100 *мл* и этот объем титровать. Содержание хлориона X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{(aK - n)\,0{,}5 \cdot 1000}{V},$$

где a — количество раствора азотнокислой окиси ртути, пошедшее на титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент этого раствора;

n — поправка на вызов мути (табл. 19);

V — объем испытуемой воды, взятой для определения, *мл*.

Для получения более точных результатов, особенно при значительном отклонении температуры от обычной

комнатной, аналитик должен установить свою шкалу поправок по титрованному раствору хлористого натрия.

Пробы воды после прибавления нитропруссида натрия не следует подвергать действию прямых солнечных лучей.

Ошибка метода при содержании хлоридов до 0,5 *мг/л* не превышает 5%. Цветность до 250 *град* платино-кобальтовой шкалы не влияет на результаты определений. Мутные воды следует отфильтровывать. При наличии «свидетеля» возможно титрование воды, содержащей 3—4 *мг* взвешенных веществ.

3.90. Определение с дифенилкарбазоном. Разработан способ определения конца титрования с дифенилкарбазоном, что делает реакцию более чувствительной, допускающей титрование с 0,0005 н. раствором азотнокислой ртути.

При анализе используются следующие реактивы:

1) 0,01 н. раствор азотнокислой ртути;

2) 1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазона;

3) спирт этиловый перегнанный.

3.91. Для определения 25 *мл* испытуемой воды вносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. При охлаждении чашки добавляют 1 *мл* 0,5 н. раствора HNO_3 и, помешивая палочкой, растворяют осадок на дне и стенках чашки. Прибавляют 20 *мл* спирта и одну каплю дифенилкарбазона, осторожно титруют из микробюретки 0,01 н. раствором $Hg(NO_3)_2$ до ясно заметного фиолетового окрашивания.

Сульфат-ион (сульфаты)

3.92. Сульфат-ион осаждается в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сернокислого бария. Осадок отмывается и взвешивается.

При определении используются посуда и реактивы:

1) посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770—64 следующей номинальной вместимости: пипетки 50 и 100 *мл*;

2) колбы конические вместимостью 500 *мл*;

3) стаканы химические вместимостью 500 *мл*;

4) капельница;

5) кислота соляная концентрированная по ГОСТ 3118—67;

6) барий хлористый по ГОСТ 4108—65, 5%-ный раствор;

7) метиловый оранжевый 0,05%-ный раствор в воде.

3.93. Для определения 100—150 *мл* (в зависимости от количества сульфатов) исследуемой воды подкисляют соляной кислотой (3 *мл* соляной кислоты 1:1 на 100 *мл* исследуемой воды) и упаривают в стакане до 50 *мл*. Дают отстояться в течение 3 *ч* и отфильтровывают выпавшие хлопья кремнекислоты на плотном бумажном фильтре. Осадок на фильтре промывают соляной кислотой и дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Смесь фильтрата и промывных вод упаривают до 50 *мл* и в кипящий раствор приливают по каплям 5%-ный раствор хлористого бария (предварительно нагретый до 70—80° С). Приливание хлористого бария заканчивают после того, как убедятся в полноте осаждения сульфатов (в отстоенном растворе не должна образовываться муть при прибавлении 1—2 капель 5%-ного раствора хлористого бария). При этом в растворе должен быть некоторый избыток хлористого бария (при добавлении к капле отстоенного раствора капли 0,1 н. раствора серной кислоты должна появляться муть).

Раствор оставляют на 3 *ч* на кипящей водяной бане и отстаивают в течение 8—12 *ч* при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой, сушат, прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

Концентрацию сульфат-иона X в *мг/л* в исследуемой воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{0{,}4114\,G \cdot 1000}{V_3},$$

где 0,4114 — коэффициент для пересчета полученной массы сернокислого бария в сульфат-ион;

G — найденная масса осадка сернокислого бария, *мг*;

V_3 — объем испытуемой воды, *мл*.

3.94. Определение сульфатов комплексометрическим методом с трилоном Б основано на осаждении ионов SO_4 хлористым барием. Осадок сернокислого бария растворяется в титрованном растворе трилона Б, избыток которого определяется путем титрования хлористым магнием. Количество трилона Б, израсходованное на

растворение сернокислого бария, эквивалентно количеству сульфат-ионов во взятом объеме воды.

При анализе используются следующие реактивы:

1) трилон Б, 0,05 н. раствор;
2) сернокислый магний, 0,1 н. раствор;
3) хлористый магний, 0,05 н. раствор;
4) аммиачный буферный раствор.

Его готовят, смешивая 100 *мл* 20%-ного раствора химически чистого хлористого аммония со 100 *мл* 20%-ного химически чистого аммиака, после чего смесь доводят до 1 *л* дважды перегнанной водой;

5) соляная кислота, концентрированная х. ч.;
6) аммиак х. ч.—9 н. раствор;
7) $BaCl_2$, 0,05 н. раствор;

8) хромогенчерный ЕТ-00. 0,5 *г* индикатора растворяют в 10 *мл* аммиачного буферного раствора и доводят до 100 *мл* этиловым спиртом. Можно пользоваться сухим индикатором. Для этого 0,2 *г* индикатора смешивают с 50 *г* химически чистого растертого в ступке хлористого натрия. Применяют при титровании на кончике ножа.

3.95. При определении испытуемую воду в количестве 100 *мл* (при необходимости концентрируют или разбавляют) помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*. В этой же колбе, если надо, путем кипячения подкисленного раствора производят концентрирование, подливая по мере выпаривания новую порцию жидкости. Раствор подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции), приливают 25,0 *мл* 0,05 н. раствора хлористого бария, кипятят в течение 10 *мин* от начала кипения и оставляют стоять (лучше в теплом месте) около часа.

Через час раствор фильтруют обычным способом через беззольный фильтр с синей лентой, предварительно промытой горячей дистиллированной водой. Фильтрование производят, по возможности, не перенося осадок $BaSO_4$ на фильтр. Колбу с осадком промывают 5—6 раз умеренно горячей водой ($t=40\div50^\circ$ С), не счищая приставшего к стенкам колбы осадка. Фильтр с частью попавшего на него осадка $BaSO_4$ промывают 2—3 раза водой и, когда вода стечет, помещают в ту же колбу, в которой производилось осаждение. Затем приливают 0,05 н. раствор трилона Б, в 2,5—3-кратном количестве по отношению к содержанию сульфат-иона во взятом

объеме воды (что может быть приближенно определено предварительной качественной реакцией).

Ниже приводятся необходимые количества 0,05 н. раствора трилона Б в зависимости от концентрации сульфат-иона в воде.

Концентрация SO_4 — в *мг/л* 0,05 н. раствора трилона Б, *мл*

50 *мг/л* 12
100 *мг/л* 18
200 *мг/л* 24
250 *мг/л* 30

Затем прибавляют 5 *мл* 9 н. раствора аммиака.

Раствор кипятят 10 *мин* (до растворения осадка), охлаждают, приливают 50 *мл* дважды перегнанной воды, 5 *мл* аммиачного буферного раствора и добавляют в сухом виде на кончике ножа индикатор. Избыток трилона Б титруют раствором хлористого магния до перехода синей окраски в лиловую. 1 *мл* 0,05 н. раствора трилона Б соответствует 2,4 *мг* SO_4^{2-}.

Титр трилона Б устанавливают по точному 0,1 н. раствору сернокислого магния. Для этого 10 *мл* 0,1 н. точного раствора сульфата магния помещают в коническую колбу, разбавляют дважды перегнанной водой до 50 *мл*, прибавляют 5 *мл* аммиачного буферного раствора, индикатор и титруют трилоном Б до появления синего окрашивания.

Расчет SO_4^{2-} в *мг/л* ведется по следующей формуле:

$$SO_4^{2-} = \frac{(nK - mK_1)\,2{,}4 \cdot 1000}{V},$$

где n — количество прибавленного раствора трилона Б, *мл*;

m — количество хлористого магния, пошедшее на титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент к титру трилона Б;

K_1 — поправочный коэффициент к титру раствора хлористого магния;

V — объем воды, взятой для определения, *мл*.

3.96. Экспрессный метод определения сульфатов. Сульфат-ионы воды титруются солями бария в присутствии индикатора нитрохромазо, который способен давать чувствительную реакцию с ионами бария в кислой среде с образованием окрашенного комплекса, что обеспечивает четкий переход окраски в эквивалентной точке.

По этому методу сульфаты можно определять в ко-

личестве от 10 до 100 *мг/л* SO_4^{2-}. При большом содержании сульфатов необходимо предварительное разбавление воды.

Оптимальными условиями титрования сульфатов солями бария является pH = 1,7 ÷ 2,0. При этом катионы в малых концентрациях не мешают определению, за исключением стронция. Последний, как и барий, дает чувствительную цветную реакцию в том же интервале pH. Однако содержание стронция в природных водах ничтожно мало. Высокие концентрации (>0,1 моля) солей натрия, калия и кальция ухудшает переход окраски в эквивалентной точке, так как сам индикатор в таких растворах приобретает синюю окраску. Влияние этих солей легко устраняется при пропускании воды через колонку с катионом КУ-2. Ионы $H_2PO_4^-$, Cl^-, F^-, NO_3^- не мешают определению сульфатов.

3.97. При определении используются следующие реактивы:

1) барий азотнокислый, 0,02 н. раствор. 2,6138 *г* $Ba(NO_3)_2$ х. ч. растворяют в 1 *л* дистиллированной воды;

2) нитрохромазо индикатор $C_{22}H_{14}O_{18}N_6S_4$. 2%-ный водный раствор. Кальциевая соль индикатора менее растворима в воде, чем свободная кислота или ее натриевая соль. При титровании сульфатов в качестве индикатора может быть использовано нитрохромазо как в виде свободной кислоты, так и в виде кальциевой или натриевой соли;

3) кислота серная х. ч., 0,02 н. раствор;

4) кислота соляная х. ч., 0,1 н. раствор;

5) спирт этиловый;

6) катионит КУ-2 квалификации «Ч».

Катионит КУ-2 заливают дистиллированной водой в стакане и оставляют до следующего дня, после чего многократно промывают дистиллированной водой для удаления мелкой взвеси.

В бюретку емкостью 25 *мл* помещают слой стеклянной ваты высотой 1,0—1,5 *см*, затем добавляют катионит; при этом объем катионита в бюретке должен быть около 10 *см*. Затем пропускают через катионит 100 *мл* разбавленной (1:6) соляной кислоты, после чего промывают катионит дистиллированной водой до получения pH элюата в пределах 5—6 и отрицательной реакции на железо (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Катионит сохраняют в бюретке под слоем дистиллированной воды.

3.98. Для определения 50 *мл* испытуемой прозрачной воды с содержанием SO_4^{2-} от 10—100 *мг/л* пропускают через слой катионитов. Первые 30 *мл* элюата отбрасывают. Из последующей порции элюата отбирают 10 *мл*, прибавляют 2 *мл* 0,1 н. соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 20 *мл*. Затем к раствору добавляют 1—2 капли раствора индикатора нитрохромазо, 20 *мл* спирта или ацетона и титруют 0,02 н. раствором азотнокислого бария до изменения окраски в эквивалентной точке от фиолетовой до голубой.

Титр раствора азотнокислого бария устанавливают по 0,02 н. H_2SO_4. Для этого 10 *мл* 0,02 н. H_2SO_4 разбавляют дистиллированной водой до 20 *мл*, прибавляют 1—2 капли раствора нитрохромазо, 20 *мл* спирта или ацетона и титруют 0,2 н. раствором азотнокислого бария, как было указано выше.

Поправочный коэффициент K к нормальности раствора азотнокислого бария рассчитывают по формуле $K = \frac{10}{V}$, где V — количество азотнокислого бария, пошедшее на титрование, в *мл*.

Содержание в воде сульфатов X в *мг/л* рассчитывают по формуле

$$X = \frac{nV \cdot 0{,}96 \cdot 1000}{V},$$

где n — количество азотнокислого бария, пошедшее на титрование, *мл*;

V — объем испытуемой воды, взятой на титрование (10 *мл*);

0,96 — количество SO_4^{2-}, эквивалентное 1 *мл* 0,02 н. раствора азотнокислого бария.

Окисляемость

3.99. Определение перманганатной окисляемости проводят в кислой среде (по Кубелю) при содержании в воде хлоридов не более 300 *мг* хлор-иона в 1 *л* и в щелочной среде — при большем содержании хлоридов; в последнем случае при отсутствии чистой щелочи нередко применяют окисляемость в нейтральной среде.

Метод основан на том, что раствор марганцовокислого калия в присутствии веществ, способных окисляться, выделяет кислород, идущий на их окисление.

Получение сравнимых результатов тем или другим способом возможно лишь при постоянном соблюдении определеных условий. Колбы должны быть одинакового размера, их необходимо предварительно очищать, обрабатывая хромовой смесью. Объем исследуемой воды всегда должен быть 100 *мл*, и время кипячения должно составлять точно 10 *мин*. Количество и концентрация прибавляемого раствора перманганата калия одинаковы. По окончании кипячения жидкость должна оставаться окрашенной в розово-фиолетовый цвет, указывающий на наличие избытка перманганата калия, причем количество не вошедшего в реакцию перманганата калия недолжна быть менее 3 *мл* 0,01 н. раствора, в противном случае определение повторяется, но уже в разбавленной пробе воды.

Реакция протекает следующим образом:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

В мутных водах желательно иметь окисляемость нефильтрованной и фильтрованной воды. Для определения последней необходимо испытуемую воду отфильтровать через фильтр, предварительно промытый дистиллированой водой; фильтрат на анализ собирается лишь после того, как через фильтр будет пропущено не менее 0,5 *л* испытуемой воды. Таким образом, удается получить воду, не содержащую растворимых органических веществ фильтра.

3.100. Для анализа готовятся следующие реактивы:

1) 0,01 н. раствор щавелевой кислоты. 0,6302 *г* щавелевой кислоты, перекристаллизованной и высушенной на воздухе, растворяют в литровой колбе в 500 *мл* дистиллированной воды, вносят для консервации 30 *мл* разбавленной серной кислоты (реактив 3) и добавляют водой до метки. Каждый миллилитр такого раствора соответствует 0,08 *мг* кислорода;

2) 0,01 н. раствор марганцовокислого калия, содержащий в 1 *л* 0,32 *г* $KMnO_4$;

3) раствор серной кислоты. Один объем концентрированой кислоты, разбавленной тремя объемами дистиллированной воды. Для окисления восстановителей, могущих быть в кислоте, прибавляют к ней по каплям раствор перманганата калия до устойчивой розовой окраски.

3.101. При определении в коническую колбу объемом 250 *мл* наливают пипеткой 100 *мл* исследуемой воды (если нужно, разбавленной), 5 *мл* разбавленной серной кислоты, несколько кусочков пемзы или стеклянных капилляров и 10 *мл* 0,01 н. раствора перманганата калия, нагревают на сильном огне до начала кипения и затем, уменьшая нагрев, поддерживают кипение точно 10 *мин*. По окончании кипячения приливают точно 10 *мл* 0,01 н. щавелевой кислоты и к обесцветившемуся раствору прибавляют по каплям из бюретки перманганат калия до слабо-розового оттенка. Для вычисления содержания кислорода X в *мг/л* следует пользоваться следующей формулой:

$$X = 10\,[(A_1 + A_2)K - 10]\,0{,}08\ мг\ O_2,$$

где A_1 — количество раствора перманганата калия, прибавленного до начала кипения, *мл*;

A_2 — то же, но пошедшее на обратное титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент 0,11 н. раствора перманганата калия.

Для установки титра перманганата калия в колбу, содержащую оттитрованную до слабо-розового цвета и еще горячую жидкость, прибавляют 10 *мл* 0,01 н. щавелевой кислоты и оттитровывают тотчас же раствором $KMnO_4$ до такой же окраски.

В присутствии значительного количества минеральных веществ, например солей закиси железа, азотистой кислоты, сероводорода и др., в отдельной порции оттитровывают эти вещества перманганатом калия на холоде и израсходованный объем вычитают из общего количества перманганата, затраченного при определении окисляемости.

Загрязненная вода с высокой окисляемостью соответственно разводится дистиллированной водой. На определение также берут 100 *мл* смеси, при этом в отдельной пробе определяют окисляемость дистиллированной воды. Расчет окисляемости испытуемой воды в этом случае производится следующим образом.

Например, берется 1 объем испытуемой воды и 9 объемов дистиллированной воды; окисляемость полученной смеси, вычисленная по приведенной выше формуле, составляет 8,4 *мг* кислорода в 1 *л*; отдельно определенная окисляемость дистиллированной воды равна 0,4 *мг* кислорода в 1 *л*, тогда окисляемость воды составит:

$$(8{,}4 - 0{,}4 \cdot 0{,}9)\,10 = 80{,}4 \text{ } мг \text{ кислорода в } 1 \text{ } л.$$

3.102. Для определения полной окисляемости природных вод удобно пользоваться методом бихроматной окисляемости (по Тюрину).

Для анализа берутся следующие реактивы:

1) сернохромовая смесь 0,4 н. 20 *г* измельченного $K_2Cr_2O_7$ растворяются в 500 *мл* дистиллированной воды, затем прибавляется 500 *мл* серной кислоты х. ч. (уд. в. 1,84);

2) раствор дифениламина. 0,5 *г* дифениламина растворяется в 100 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), и этот раствор вливается в 20 *мл* дистиллированной воды;

3) 0,2 н. раствор соли Мора. 80 *г* соли Мора (непожелтевшие кристаллы) растворяются в 1 *л* дистиллированной воды, содержащей 20 *мл* концентрированной серной кислоты. Титр раствора соли Мора определяется по 0,2 н. раствора $K_2C_2O_7$ в присутствии дифениламина;

4) 0,2 н. раствор $K_2Cr_2O_7$, 4,9012 *г* $K_2Cr_2O_7$ *х. ч.* в 1 *л* дистиллированной воды;

5) сернокислое серебро х. ч.

3.103. При определении в небольших фарфоровых чашках, покрытых внутри глазурью, выпаривают в специальном предохраняемом от пыли шкафу (температура 60—70°С) определенный объем исследуемой воды. Выпаренный остаток обрабатывают непосредственной в фарфоровых чашках 10 *мл* 0,4 н. раствора сернохромовой смеси. Для отмеривания смеси пользуются пипеткой на 10 *мл* и время стекания ее учитывают секундомером — 1 *мин.* В качестве катализатора используют 100 *мг* сернокислого серебра. Все это осторожно перемешивают, после чего содержимое чашек переносят в конические колбы емкостью 100 *мл.* Затем колбочки помещают на нагретую до 180—200°С (но не больше) песчаную баню, где они нагреваются до кипения, продолжительность которого равна 5 *мин.* Для предотвращения упаривания жидкости горло колб закрывают колпачками-холодильничками. Одновременно ставится контрольный опыт с одной сернохромовой смесью, с которой проделывают те же операции, что и с испытуемым раствором. После кипячения колбы охлаждают в течение 20—30 *мин,* после чего нижняя часть колпачков-холодильничков обмывается небольшими порциями дистиллированной воды, содержимое колб разбавля-

ют дистиллированной водой в соотношении 1 : 5 и переносят в большие конические колбы (емкостью 400—500 *мл*), содержащие 100—150 *мл* дистиллированной воды. Титрование остаточной сернохромовой смеси производят 0,2 н. раствором соли Мора в присутствии дифениламина (7 капель=1,8 *мл*) как индикатора; в конце титрования раствор соли Мора прибавляют по каплям. Чтобы переход окраски индикатора стал резким, в колбы добавляют 2,0 *мл* фосфорной кислоты, устраняющей влияние ионов окисного железа. Разность между израсходованным количеством соли Мора, пошедшей на титрование контрольного раствора сернохромовой смеси и остаточного количества ее в опытах с испытуемым веществом, дает количество сернохромовой смеси, пошедшей на окисление органического вещества. Умножая эту величину на поправочный коэффициент 0,2 н. раствора соли Мора и на 1,6 (1 *мл* 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 1,6 *мг* O_2), получают величину бихроматной окисляемости в миллиграммах кислорода в определяемом объеме. Устранение раскисляющей роли хлоридов (при наличии их в воде) достигается путем внесения Ag_2SO_4 (в небольшом избытке от теоретически вычисленного). При содержании хлор-иона в воде до 50 *мг/л* точность метода равна 3—4%. При большем содержании хлоридов ошибка возрастает.

3.104. Для определения окисляемости природных вод, содержащих органические вещества в количестве от 2 *мг* и менее, рекомендуется пользоваться микровариантом изложенного метода. Принцип метода остается прежним. Уменьшают объем сернохромовой смеси (2 *мл* вместо 10 *мл*), количество катализатора (40—50 *мг* на определение вместо 100 *мг*), количество индикатора дифениламина (3 капли вместо 7 капель).

Изменяют концентрацию раствора соли Мора (0,1 н. вместо 0,2 н.) и условия нагревания: песчаная баня с температурой 180—200°С заменяется солевой баней с температурой 115 120°С (насыщенный раствор азотнокислого натрия), продолжительность нагревания удлиняется до 1 *ч*. Конические колбочки заменяют обыкновенными пробирками с вставленными в них колпачками-холодильничками. Соответственно уменьшению объема реактивов уменьшаются размеры колб, в которых происходит титрование, а также объем прибавляемой дистиллированной воды.

Растворенный кислород

3.105. Растворенный в воде кислород определяют по методу Винклера. Сущность метода заключается в следующем: к воде добавляют раствор сульфата или хлорида марганца и щелочной раствор йодистого калия. Образующийся при этом гидрат закиси марганца окисляется до гидрата окиси марганца. Осадок растворяют в соляной кислоте. При этом выделяется йод в количестве, эквивалентном содержанию в воде растворенного кислорода. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Метод применим лишь для чистых вод. В загрязненных питьевых и сточных водах применяют его модификации.

Метод Винклера (немодифицированный) применим также при содержании в 1 *л* воды нитритов меньше 0,1 *мг*, окисного железа менее 10 *мг*, активного хлора до 0,3 *мг* и при окисляемости до 15 *мг* кислорода (обусловленной наличием гуминовых соединений или органических веществ хозяйственно-фекальных вод).

3.106. При определении кислорода используются следующие реактивы:

1) раствор сульфита или хлорида марганца. Растворяют 480 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или 425 *г* $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в воде и разбавляют до 1 *л;* раствор при подкислении не должен выделять из йодистого калия свободного йода;

2) щелочной раствор йодистого калия. Растворяют 700 *г* едкого калия или 500 *г* едкого натра и 150 *г* йодистого калия в воде и доводят до 1 *л* дистилированной водой;

3) химически чистая соляная кислота (уд. в. 1,12). 64 *мл* концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19) доводят дистиллированной водой до 100 *мл;*

4) 0,02 н. раствор тиосульфата натрия. Растворяют 5 *г* химически чистого кристаллического тиосульфата натрия в воде и разбавляют до 1 *л* свежепрокипяченной и остуженной дистиллированной водой. Для предохранения от развития микроорганизмов к раствору добавляется 1 *мл* хлороформа. Каждый миллилитр 0,02 н. раствора эквивалентен 0,16 *мг* кислорода.

Установку титра 0,02 н. раствора тиосульфата натрия производят время от времени следующим образом: в колбу всыпают 0,5 *г* чистого йодистого калия, раство-

ряют в 2 *мл* воды, прибавляют сначала 5 *мл* соляной кислоты (1 : 5), затем 25 *мл* 0,02 н. раствора йодата калия и 200 *мл* дистиллированной воды; выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 *мл* раствора крахмала, прибавленного под конец титрования;

5) 0,02 н. раствор йодата калия. Растворяют 0,7134 *г* йодата калия в 1 *л* дистиллированной воды;

6) раствор соляной кислоты 1 : 5 (по объему);

7) 0,5%-ный раствор крахмала. 0,5 *г* растворимого крахмала добавляют к 100 *мл* дистиллированной воды и кипятят несколько минут. Для консервации прибегают к способу стерилизации — по охлаждении раствор крахмала разливают по пробиркам, закрывают ватными пробками и кипятят на водяной бане 15—20 *мин.* Хранят в темном месте.

3.107. При взятии пробы на кислород необходимо соблюдать все меры предосторожности попадания в пробу атмосферного воздуха. Пробу берут в калиброванную склянку объемом 125—250 *мл* с притертой пробкой. Калибрование склянок производят путем взвешивания пустой склянки и с дистилированной водой при температуре воды 20°С. Разница в весах соответствует ее объему.

При отборе пробы склянку укрепляют на приборе для взятия проб, к пробке привязывают шнур и, опустив прибор на намеченную глубину, вытягивают пробку из горлышка склянки.

Прибор держат на намеченной глубине до прекращения появления пузырьков воздуха на поверхности воды. Вынутая склянка должна быть наполнена до краев горлышка.

При взятии пробы воды на кислород с помощью батометра склянка наполняется водой через резиновую трубку (или сифон), опущенную до дна, причем через склянку пропускается несколько объемов воды. Склянка наполняется до краев водой.

При отсутствии специального прибора проба воды на кислород может быть взята в кислородную склянку с привязанным к ней грузом. Склянка и пробка укрепляются на различных шнурах. При достижении намеченной глубины вытягивают пробку.

3.108 Кислород фиксируется тотчас же по взятии пробы на месте. Для этого в склянку добавляют 1 *мл* раствора сульфата (хлорида) марганца и 1 *мл* щелочного рас-

твора йодистого калия и слегка погружают концы пипеток в пробу. Осторожно закрывают склянку (пузырьков воздуха не должно быть) и перемешивают перевертыванием склянки около 15 раз. Пробу оставляют в покое до полного осаждения образовавшегося осадка и просветления над ним жидкости. После этого склянку осторожно открывают, вносят 2,5—3 *мл* соляной кислоты (уд. в 1,12); затем ее вновь закрывают и перемешивают жидкость до полного растворения осадка. Содержимое склянки переливают в коническую колбу, ополаскивают дистиллированной водой и титруют 0,02 н. раствором тиосульфата, прибавляя под конец титрования в качестве индикатора 1 *мл* крахмального раствора. Титруют до исчезновения синей окраски.

Для вычисления содержания кислорода X в *мг/л* пользуются следующей формулой:

$$X = \frac{0{,}16Kn \cdot 1000}{V_1 - V_2},$$

где 0,16 — число кислорода в *мг*, которому соответствует 1 *мл* 0,02 н. раствора тиосульфата натрия;

K — поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия;

n — тиосульфат натрия, пошедший на титрование, *мл*;

V_1 — объем склянки, в которой фиксировался кислород, *мл*;

V_2 — объем взятых для осаждения реактивов, *мл*.

Если вода богата органическими веществами или содержит минеральные восстановители, необходимо вводить поправку на йодопотребление указанными соединениями. Для этого испытуемую воду отбирают в две склянки одинакового объема и затем пипетками с длинными носиками вносят в обе по 3—5 *мл* 0,02 н. раствора йода в насыщенном растворе хлористого натрия. Склянки закрывают пробками, взбалтывают и спустя 5 *мин* вносят в них по 1 *мл* щелочного раствора йодистого калия. Затем 1 *мл* раствора соли марганца добавляют в одну из склянок и 1 *мл* дистиллированной воды — в другую. Закрывают пробками и взбалтывают. Кислоту добавляют в обе склянки в одинаковых количествах. После оседания осадка в первой склянке выделившийся йод оттитровывают.

Для вычисления содержания кислорода X в *мг/л* пользуются следующей формулой

$$X = \frac{0{,}16\,K\,(n\sigma - n\alpha)\,1000}{(V_1 - V_2) - J},$$

где $n\sigma$ — количество 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование склянки с солью марганца, *мл;*

$n\alpha$ — количество 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование склянки в дистиллированной водой, *мл;*

J — количество раствора йода, внесенного в начале определения, *мл.*

Такой прием позволяет не только предупредить наблюдавшееся в ряде случаев раскисление осадка гидроокиси марганца восстановителями (после прибавления реактивов Винклера), но также устранить ошибку, возникающую от потребления йода восстановителями после растворения осадка в кислоте.

3.109. При содержании азота нитритов выше 0,1 *мл/л* определение растворенного кислорода по вышеописанной методике становится неточным вследствие окисляющего действия нитритов в сильнокислой среде на йодистый калий (присутствие нитритов легко узнается по быстрому возвращению синей окраски в оттитрованной пробе). При содержании азота нитритов не более 1—2 *мг/л* практически правильные результаты получаются, если после растворения осадка в кислоте быстро повысить активную реакцию среды до pH около 4,0 путем добавления раствора ацетата калия или натрия. Необходимое количество раствора ацетата зависит от объема склянок, количества прибавляемых реактивов и кислоты, и поэтому оно может быть установлено для одних и тех же склянок и при одних и тех же объемах реактивов. Для этого после оттитровывания йода (специальный холостой опыт) в колбу вносят несколько капель индикатора бромфенолового синего и из пипетки прибавляют при помешивании раствор ацетата калия до перехода окраски из желтой в синевато-голубую (pH около 4,0). Установленное таким образом количество раствора ацетата натрия или калия вносят предварительно в колбу, в которую далее помещается проба для титрования тиосульфатом натрия.

При содержании окисленого железа больше 10 *мг* в 1 *л* необходимо для растворения осадка применять фосфорную кислоту (85%).

При содержании активного хлора больше 0,3 *мг* в

1 *л* необходимо отдельно определение активного хлора в параллельной пробе.

Биохимическое потребление кислорода

3.110. Биохимическое потребление кислорода (БПК) определяется количеством кислорода в миллиграммах на литр, которое требуется для окисления находящихся в воде органических веществ. Метод заключается в следующем: отобранную пробу воды насыщают путем встряхивания в течение 1 *мин* кислородом воздуха, разливают в две кислородные склянки и в одной из них определяют содержание кислорода тотчас же, а в другой после пятисуточного хранения в темноте. Найденное уменьшение в содержании кислорода в пересчете на *мг/л* O_2 дает величину БПК за 5 суток. Эта убыль в содержании кислорода обусловлена главным образом протекающими в воде в аэробных условиях биохимическими процессами, ведущими к распаду (минерализации) органического вещества.

Скорость окисления органического вещества и, следовательно, время, потребное для полной его минерализации, зависит от природы органического вещества. В водах, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками, как показали исследования, минерализации нестойкого органического вещества при 20°С в основном заканчивается за 10 суток, и окончательная его стабилизация (полное БПК) наступает по истечении 20 суток.

Практически определяют биохимическое потребление кислорода за 5 суток ($БПК_5$), которое для вод, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками, составляет около 68% полного $БПК_{20}$.

Загрязненные воды с большой потребностью в кислороде перед определением необходимо разбавлять специально приготовленной «разбавляющей водой».

Для приготовления «разбавляющей воды» водопроводную воду отстаивают в открытой бутыли в затемненном месте (для дехлорирования). Перед употреблением воду декантируют, не затрагивая осадка, если он образовался. Биохимическое потребление кислорода такой воды должно быть в пределах 0,3—0,6 *мг/л* O_2.

В качестве разбавляющей воды применяют также дистиллированную воду, не содержащую железа, меди, активного хлора, аммиака нитритов, нитратов, в кото-

рую вносят следующие растворы химически чистых веществ из расчета 1 *мл* на 1 *л* воды:

а) фосфорный буферный раствор. Растворяют 8,5 *г* KH_2PO_4, 21,75 *г* K_2HPO_4, 33,4 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ и 1,7 *г* NH_4Cl в 500 *мл* дистилированной воды и доводят до 1 *л;* pH этого раствора около 7,2;

б) раствор сернокислого магния. Растворяют семиводный сернокислый магний (22,5 *г*) в дистилированной воде и доводят до 1 *л*;

г) раствор хлорного железа. Растворяют 0,25 *г* шестиводного хлорного железа в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*.

Биохимическое потребление кислорода разбавляющей воды учитывается при вычислении биохимического потребления кислорода испытуемой воды.

3.111. Реактивы и необходимая посуда — те же, что и в разделе «Растворенный кислород». Вода на определение БПК отбирается в склянку емкостью 1—2 *л* так, чтобы в ней оставался возможно меньший объем воздуха, и доставляется с предосторожностью. Определение должно выполняться в день взятия пробы.

3.112. Определение (без разбавления). Исследуемую воду в лаборатории переливают в бутыль, наполнив ее не более чем на $^2/_3$ объема, доводят температуру воды до 20°С (путем нагревания на водяной бане или охлаждения) и сильно встряхивают в течение 1 *мин* для насыщения воздухом.

После этого с помощью сифона наливают исследуемую воду в две склянки с притертыми пробками до краев, в одну из них прибавляют реактивы и определяют растворенный кислород.

Другую склянку с испытуемой водой ставят в термостат (с температурой 20°С, регулируемой в пределах ±2°С) на 5 суток, по прошествии которых в ней определяют оставшийся растворенный кислород.

Для большей достоверности получаемых результатов рекомендуется на инкубацию параллельно ставить две склянки. Из найденных величин вычисляют среднюю.

БПК (без разбавления) X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = A_1 - A_2,$$

где A_1 — содержание растворенного кислорода в воде до инкубации, *мг/л;*

A_2 — содержание растворенного кислорода в воде после инкубации, *мг/л*.

3.113. При определении с разбавлением испытуемую воду, доведенную до температуры 20°С, разбавляют заготовленной «разбавляющей» водой таким образом, чтобы убыль кислорода за 5 суток была не менее 4 *мг/л* и чтобы остаток его по истечении этого времени не был ниже 2 *мг/л*.

В случаях, когда величина биохимического потребления кислорода совершенно неизвестна, необходимо делать несколько разбавлений, например 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; потребность в больших разбавлениях может встретиться лишь в случае, если проба взята из сильно загрязненных рек. Разбавленную пробу воды аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как это указано выше. Для контроля производят определение биохимического потребления кислорода самой «разбавляющей» водой.

БПК (с разбавлением) X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = (X_1 n) - [X_2 (n - 1)],$$

где X_1 — найденное БПК разбавленной испытуемой воды, *мг/л*;

X_2 — найденное БПК «разбавляющей» воды, *мг/л*;

n — величина разбавления.

Пример. БПК разбавленной испытуемой воды равно 4,8 *мг/л* O_2 (X_1). БПК «разбавляющей воды» равно 0,5 *мг/л* O_2 (X_2); величина разбавления (во сколько раз разбавлено) равна 5 (n); тогда искомое БПК испытуемой воды в *мг/л* O_2 (X) составит:

$$X = (4{,}8 \cdot 5) - [0{,}5\ (5 - 1)] = 22{,}0,$$

Если вода водоема загрязнена промышленными стоками, содержащими бактерицидные вещества, в том числе кислотой или щелочью, проба воды при постановке БПК должна быть «заражена» бактериальной микрофлорой, осуществляющей минерализацию органического вещества бытовой сточной воды.

Для этого к разбавленной воде, подготовленной для определения БПК, а также к «разбавляющей» воде (контролю) добавляют бытовую сточную воду в количестве 1 *мл/л*. Взятая свежая бытовая хозяйственно-фекальная вода перед употреблением отстаивается при 20°С в открытой бутыли и декантируется.

Бытовая хозяйственно-фекальная вода может быть заменена речной в количестве 10—50 *мл* на 1 *л* разбавленной воды, приготовленной для определения БПК.

Вода, в которой определяется БПК, должна иметь активную реакцию в пределах pH = 6,5 ÷ 8,5; в противном случае ее необходимо нейтрализовать добавлением разбавленной кислоты или щелочи до указанной величины pH.

Марганец

3.114. В водах подземного стока марганец встречается в большинстве случаев как спутник железа в виде соединения закиси MnO и преимущественно в форме бикарбоната $Mn(HCO_3)_2$.

По выходе воды на дневную поверхность и при попадании ее в открытые водоемы бикарбонат марганца так же, как и бикарбонат железа, распадается и гидролизирует; однако соли марганца требуют для гидролитической диссоциации более щелочную реакцию, и выпадение окислов марганца обычно запаздывает по сравнению с окислами железа.

Так же, как и железо, марганец способен удерживаться в растворенном состоянии, образуя комплексные соединения с органическими веществами (болотные воды); марганец потребляется многими планктонными организмами и входит в состав их золы. Присутствие солей марганца в воде (так же, как и железа) портит ее вкусовые свойства и может оказывать вредное влияние при промышленном и хозяйственном использовании воды.

3.115. Определение марганца в воде основано на окислении солей марганца в марганцовую кислоту в подкисленном кипящем растворе действием надсерной кислоты ($H_2S_2O_8$) в присутствии ионов серебра, играющих роль катализатора; при этом появляется розовое окрашивание. Реакция протекает по схеме

$$2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,(NH_4)_2S_2O_8 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,HMnO_4 + \\ + 4\,HNO_3 + 5\,(NH_4)_2SO_4 + 5\,H_2SO_4.$$

При определении используются следующие реактивы:

1) азотная кислота концентрированая (уд. в. 1,4);

2) раствор азотнокислого серебра. Готовится растворением 0,4791 *г* в 100 *мл* дистиллированной воды;

3) персульфат аммония (надсернокислый аммоний) в кристаллах;

4) рабочий стандартный раствор. 0,001 н. марганцовокислый калий готовится перед опытом разведением 0,01 н. раствора 1 *мл* такого раствора соответствует 0,01098 *мг* марганца; рабочий стандартный раствор, а также последующие его разведения приготовляются на дистиллированной воде, предварительно обработанной следующим образом: 1 *л* дистиллированной воды подкисляют 10 *мл* концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения, прибавляют персульфат аммония и 2 *мл* азотнокислого серебра, кипятят 10 *мин,* охлаждают и в таком виде сохраняют для работы.

3.116. При определении 100—200 *мл* исследуемой воды, а в случае малых количеств марганца и более, выпаривают в фарфоровой чашке несколько раз с 1 *мл* азотной кислоты для удаления хлоридов. Остаток растворяют в небольшом количестве (приблизительно 10 *мл*) горячей дистиллированной воды, подкисленной разбавленной азотной кислотой, и отфильтровывают через небольшой беззольный фильтр, предварительно тщательно промытый дистиллированной водой, в мерную колбу на 50 *мл*; фильтр промывают несколько раз малыми количествами горячей воды так, чтобы общее количество фильтрата не превышало 30 *мл*. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют на кончике ножа персульфат аммония и кипятят для разрушения органического вещества; затем прибавляют 2—3 капли раствора азотнокислого серебра и немного персульфата аммония и еще несколько минут поддерживают кипение; в случае присутствия марганца появляется розовое окрашивание. Колбочку охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и сравнивают образовавшуюся окраску в цилиндрах Генера с образцовым раствором 0,001 н. раствора перманганата. В водах с высокой окисляемостью часто бывает недостаточно прибавленного персульфата (окраска появляется и вновь исчезает); в таких случаях раствор вновь выпаривают досуха на песчаной бане и затем растворяют в воде, подкисленной азотной кислотой, переводят в мерную колбочку, нагревают до кипения и прибавляют персульфат; окраска появляется почти тотчас же при взбалтывании.

При содержании марганца меньшем, чем 0,1 *мг/л,* окраска получается настолько слабая, что определение в

цилиндрах Генера становится невозможным; в таких случаях содержимое колбы, после того как появилось очень слабое окрашивание, упаривают на песчаной бане до объема приблизительно 15 *мл* и переводят в пробирку. В другую пробирку точно такого же диаметра наливают до такой же высоты дистиллированную воду, обработанную, как указано при приготовлении стандарта, и приливают к ней из микробюретки с делениями на 0,001 *мл* по каплям 0,001 н. раствора марганцовокислого калия до тех пор, пока окраска в обоих пробирках при рассмотрении сверху не сравняется. Содержание марганца во взятом для исследования объеме воды выразится числом миллилитров пошедшего на титрование перманганата, умноженным на 0,01098.

Кремний

3.117. Соли кремнекислоты, находящиеся в воде, переводятся после выпаривания и прокаливания в нерастворимую двуокись кремния согласно реакциям

$$Na_4SiO_4 + 4HCl = 4\,NaCl + H_4SiO_4;$$
$$H_4SiO_4 \rightarrow 2\,H_2O + SiO_2.$$

Нерастворимый осадок ангидрида кремниевой кислоты переводят на беззольный фильтр, высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают.

Для определения в мерную колбу емкостью 500 *мл* наливают исследуемую профильтрованную воду, подкисляют соляной кислотой и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После выпаривания чашку высушивают в сушильном шкафу, а затем прокаливают, пока остаток не побелеет. Остаток смачивают 20 *мл* дистиллированной воды и 10 *мл* крепкой соляной кислоты, выпаривают досуха на водяной бане (в вытяжном шкафу), и повторяют эту операцию три раза. После этого остаток растворяют горячей дистиллированной водой и вместе с остающейся нерастворимой частью переводят на беззольный фильтр, осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион, подсушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу и сжигают в прокаленном и взвешенном тигле. После сжигания пепел стряхивают в тигель и прокаливают его в течение получаса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Раз-

ность, полученную при взвешивании, умножают на два для пересчета на литр.

3.118. Колориметрический метод определения кремния с молибденовокислым аммонием. Растворимая кремнекислота в кислом растворе дает с молибденовокислым аммонием окрашенную в интенсивно желтый цвет кремнемолибденовую кислоту состава $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$.

Для анализа используются следующие реактивы:

1) 10%-ный раствор молибденовокислого аммония в воде $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Реактив приготовляют растворением молибдена на холоду (рекомендуется выбрать крупные невыветрившиеся кристаллы);

2) 50%-ная (по объему) серная кислота в капельнице;

3) раствор хромовокислого калия. 1,347 *г* химически чистого высушенного при 105°С хромовокислого калия (K_2CrO_4) растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*. 1 *мл* такого раствора отвечает по окраске 0,100 *г* элементарного кремния. Из этого основного раствора готовят рабочие стандарты путем разведения необходимого числа миллилитров основного раствора 50 *мл* раствора буры (10 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ на 1 *л* дистиллированной воды) и доведением водой до 100 *мл*.

3.119. Для определения воду освобождают от взвешенных веществ фильтрованием через хорошо промытый бумажный фильтр. Удаление цветности, при необходимости, производят путем коагуляции хлористым барием и серной кислотой.

При хранении испытуемой воды в посуде из малоустойчивого стекла может произойти значительное выщелачивание кремнекислоты, что становится особенно заметным для вод с малым содержанием Si, например воды паводочные, дождевые. Чтобы избежать этого, рекомендуется при отборе пробы воды подкислить ее до pH, равного около 2, прибавляя на каждые 100 *мл* воды 4 капли 50%-ной серной кислоты. При определении вторично подкислять воду не надо. Указанное количество кислоты достаточно для вод со щелочностью до 10 *мг-экв/л*.

3.120. Для определения к 100 *мл* испытуемой воды прибавляют 2 *мл* 10%-ного раствора молибдата аммония и 4 капли 50%-ной серной кислоты. Полученное желтое окрашивание по прошествии 20 *мин* сравнивают с цветом раствора хромовокислого калия по имитирующей

шкале, приведенной в табл. 20. При небоходимости берут более крепкие или более слабые стандарты.

Таблица 20

Имитирующая шкала с хромовокислым калием для определения кремния

Число миллилитров основного раствора хромовокислого калия (50 *мл* раствора буры в дистиллированной воде до 100 *мл*)	Содержание кремния Si, *мг/л*	Число миллилитров основного раствора хромовокислого калия (50 *мл* раствора буры в дистиллированной воде до 100 *мл*)	Содержание кремния Si, *мг/л*
1,0	1,0	7,5	7,5
2,5	2,5	10,0	10,0
5,0	5,0		

После прибавления реактива к испытуемой воде окраска достигает полной интенсивности через 5 *мин* и остается постоянной в течение часа. В этот промежуток времени и производится колориметрирование.

Фосфорная кислота

3.121. Соединения фосфорной кислоты жадно поглощаются почвой, поэтому она в чистых питьевых водах не встречается. Присутствие их в колодезных водах указывает на чрезмерное загрязнение почвы продуктами распада органических веществ. Соли фосфорной кислоты могут проникать в воду при применении фосфатов для удобрения почвы, а также с хозяйственными и производственными сточными водами.

Для определения фосфорной кислоты в воде требуются следующие реактивы:

1) раствор молибденовокислого аммония. 100 *мл* 10%-ного раствора $(NH_4)\ MoO_4$ смешивают с 300 *мл* 50%-ного по объему раствора серной кислоты;

2) раствор хлористого олова, свежеприготовленный путем растворения 0,1 *г* металлического олова в 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, к которой прибавлена одна капля 4%-ного раствора медного купороса. Этот раствор разбавляют дистиллированной водой до 10 *мл;*

3) стандартный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия, содержащий в 1 *мл* 0,1 *мл* иона фосфорной кислоты, получаемый путем растворения в 1 *л* дис-

тиллированной воды 0,5043 *г* химически чистого продукта.

Расчет навески фосфорнокислого натрия определяется следующим соотношением

$$716{,}48 - 142{,}08;$$

$$X - 0{;}1;$$

$$X = \frac{0{,}1 - 716{,}48}{142{,}08} = 0{,}5043 \text{ } г.$$

Указанный основной раствор перед началом исследования разбавляют дистиллированной водой в 20 раз и получают стандарт, содержащий в 1 *мл* 0,005 *мг* фосфорной кислоты P_2O_5.

1 *мл* этого раствора наливают в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют дистиллированную воду до метки и перемешивают. В другую такую же мерную колбу наливают до метки исследуемую воду, затем в обе колбы прибавляют по 2 *мл* раствора молибденовокислого аммония, по одной капле раствора хлористого олова и перемешивают. В колбе со стандартным раствором при этом получается синее окрашивание, в присутствии фосфорной кислоты то же окрашивание приобретает и исследуемая вода.

3.122. Количественное определение производится в колориметрических цилиндрах.

Определение необходимо производить не позднее чем через 30 *мин* после прибавления реактивов. Если окраска стандарта окажется значительно слабее или ярче окраски исследуемой воды, определение производят с увеличенной или с уменьшенной новой порцией стандартного раствора.

Медь

3.123. Карбаматный метод колориметрического определения меди, основанный на образовании окрашенного соединения диэтилдитиокарбамата меди, является весьма чувствительным и довольно точным.

Мешающее действие оказывают цинк и свинец, дающие муть при прибавлении реактива. Железо, алюминий, магний и высокие концентрации кальция устраняются применением сегнетовой соли.

3.124. Для выполнения определения готовятся следующие реактивы:

1) раствор диэтилдитиокарбамата натрия. 1 *г* диэтилдитиокарбамата натрия $N(C_2H_4)_2CS_2Na$ растворяют в 1 *л* дистиллированной воды. Раствор сохраняют в склянке темного стекла в месте, защищенном от света;

2) раствор аммиака. 25%-ный аммиак (уд. в. 0,906) разводят пятью частями дистиллированной воды;

3) стандартный раствор меди. Растворяют 0,393 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* дистиллированной воды; 25 *мл* этого раствора доводят до 250 *мл*; 1 *мл* последнего раствора содержит 0,01 *мг* меди;

4) сегнетова соль. 50%-ный раствор;

5) крахмал. 0,25 *г* на 100 *мл* дистиллированной воды, пользуются прозрачным отстоенным раствором.

3.125. Для определения помещают 50 *мл* испытуемой воды в высокий цилиндр Несслера и прибавляют 1 *мл* сегнетовой соли 5 *мл* аммиака и 2 *мл* крахмального раствора для предупреждения образования мути при последующем внесении реактива, затем вносят 5 *мл* раствора карбомата. После внесения реактива производят перемешивание. Сравнивают окраску с одновременно приготовленными стандартами, содержащими от 0,01 до 1,0 *мг* меди в расчете на 1 *л*. При приготовлении стандартных растворов вносят все те же реактивы в испытуемую воду. Окраски сохраняются около 1 *ч*. При работе с концентрациями от 1,0 до 2,0 *мг* меди на 1 *л* определение затруднительно вследствие слишком интенсивных окрасок. При окрашенности испытуемой воды следует прибегать к компенсации окрасок, как указано в разделе «Приемы анализа мутных и окрашенных вод».

3.126. При работе без сегнетовой соли обычно появляется муть после прибавления аммиака; удаление мути фильтрованием влечет за собой понижение содержания меди вследствие значительной адсорбции меди выпадающим гидратом железа и частично самим фильтром.

Реактив на медь диэтилдитиокарбамат натрия нетрудно получить в лабораторных условиях. Исходным продуктом может служить продажный диэтиланилин, который переводится путем действия $NaNo_2$ на холоде в солянокислом растворе в нитрозодиэтиланилин. Последний при кипячении с разбавленным раствором щелочи дает диэтиламин. При действии сероуглерода и щелочи на диэтиламин в эквивалентных количествах получается диэтилдитиокарбамат натрия.

Цинк

3.127. Дитизоновый метод определения цинка в воде разработан и предложен М. Д. Манита (1951). Чувствительность метода 0,1 γ в объеме, взятом для определения.

Присутствие меди в воде более 0,5 *мг/л* мешает определению цинка, и ее необходимо удалять Определению мешают также кадмий и железо при содержании более 2 *мг/л*, а также серебро при содержании 10 *мг/л*. Свинец, ртуть не мешают определению даже при содержании 20 *мг/л*. Присутствие хлоридов и сульфатов в количестве 500 *мг/л* и нитратов в количестве 100 *мг/л* не влияет на точность метода.

3.128. Для выполнения анализа неоходимы следующие реактивы:

1) спиртовый раствор дитизона. 40 *мг* дитизона растворяют в 10 *мл* этилового спирта и центрифугируют 10 *мин;*

2) едкий натр, 0,01 н. раствор;

3) 50%-ный раствор сегнетовой соли;

4) соляная кислота, 1 н. раствор;

5) сернисто-кислый натрий, 20%-ный раствор;

6) раствор роданистого калия KCNS, 0,05 н.;

7) раствор сернокислой меди. 0,393 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 *л* дистиллированной воды;

8) стандартный раствор цинка. 0,3354 дважды перекристаллизованной соли $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 *л* дистиллированной воды; 1 *л* такого раствора содержит 100 *мг* цинка. Из этого раствора готовят рабочий стандартный раствор. Для этого берут 100 *мл* и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *л* такого раствора содержит 10 *мг* цинка.

3.129. Определение цинка по шкале, приготовленной следующим образом: в бесцветные с отметкой 10 *мл* пробирки вносят от 0,0 до 1,0 *мл* с интервалом 0,1 *мл* рабочего стандартного раствора, добавляют в каждую пробирку по 1 *мл* 0,01 н. раствора NaOH и доводят дистиллированной водой объем жидкости до метки, добавляют 0,5 *мл* раствора дитизона, тщательно перемешивают. После 20-минутного стояния шкала приобретает оттенки, сохраняющиеся в течение 8 *ч*. Содержание цинка в пробирках соответствует концентрации от 0 до 1,0 *мг/л* с интервалом через 0,1 *мг*. Шкала имеет оттенки от желто-

оранжевого цвета в контрольной пробирке до ярко-красного. Шкала пригодна к работе в течение всего рабочего дня.

3.130. При анализе 1 *мл* испытуемой воды (с содержанием цинка по качественной реакции от 0,1 до 1 *мг/л*) помещают в фарфоровую чашку емкостью около 20 *мл*, добавляют 0,1 *мл* нормального раствора соляной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в малом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в колориметрическую пробирку на 10 *мл*, добавляют 1 *мл* 0,01 н. NaOH, доводят дистиллированной водой до метки, затем добавляют 0,5 *мл* спиртового раствора дитизона, тщательно перемешивают и оставляют стоять 20 *мин*, после чего сравнивают окраску с заранее приготовленной шкалой, просматривая пробирки сверху вниз. Расчет содержания цинка X в *мг/л* производят по формуле

$$X = 10a,$$

где a — концентрация цинка в пробирке, окраска которой соответствует испытуемой, *мг/л*.

Если прозрачность воды менее 30 *см*, для удаления мути к 5 *мл* испытуемой воды добавляют 0,5 *мл* нормальной соляной кислоты и фильтруют. Берут 1 *мл* фильтрата и проводят определение, как указано. При расчете содержания цинка вводят поправку на разбавление соляной кислотой. При большой жесткости воды во избежание образования мути перед добавлением едкого натра прибавляют 0,2 *мл* 50%-ного раствора сегнетовой соли. В этом случае при приготовлении образцовых растворов в каждую пробирку необходимо добавлять такие же количества сегнетовой соли.

Для удаления меди, если содержание ее более 5 *мг/л*, 5 *мл* испытуемой воды подкисляют 0,5 *мл* нормальной соляной кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 0,5 *мл* дистиллированной воды, добавляют 1 *мл* раствора медного купороса, 0,2 *мл* раствора роданистого калия и 0,1 *мл* 20%-ного раствора Na_2SO_3; содержимое чашки тщательно перемешивают и количественно переносят в центрифужную пробирку с отметкой на 5 *мл*. Затем доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают, центрифугируют 10 *мин*; 1 *мл* прозрачной жидкости переносят в колориметрическую пробирку и производят определение.

3.131. Определение содержания цинка в воде оксихинолиновым методом производится колориметрически с предварительным осаждением его оксихинолином с образованием оксихинолята цинка. Затем оксихинолят цинка разрушается соляной кислотой. Выделившийся свободный оксихинолин, эквивалентный количеству цинка, в аммиачной среде с диазотированной сульфаниловой кислотой образует азокраску. Концентрацию азокраски определяют сравнением со шкалой, приготовленной на чистых растворах цинка и обработанной таким же образом, как и испытуемые растворы.

3.132. Для определения реактивы и шкалу готовят следующим образом:

1) цинк уксуснокислый. 36,4 *мг* уксуснокислого цинка растворяют в 1 *л* дистиллированной воды. 1 *мл* раствора содержит 0,01 *мг* цинка;

2) оксихинолин. 1 *г* оксихинолина растворяют в 100 *мл* этилового спирта;

3) кислота сульфаниловая. 0,1 *г* сульфаниловой кислоты растворяют в 50 *мл* этилового спирта, добавляют 10 *мл* крепкой соляной кислоты и разбавляют в 100 *мл* дистиллированной воды;

4) натрий азотнокислый. 1 *г* азотнокислого натрия растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды;

5) аммиак водный, 25%-ный раствор;

6) кислота лимонная;

7) натр едкий, 10%-ный раствор;

8) фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор;

9) метиловый красный, 1%-ный спиртовой раствор;

10) кислота соляная, раствор 1 : 5;

11) натрий уксуснокислый;

12) спирт этиловый, ректификат.

3.133. Для приготовления шкалы раствор уксуснокислого цинка в количестве 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3,0 *мл* помещают в пробирки для центрифугирования и доводят объем жидкости дистиллированной водой до 10 *мл*. В каждую пробу прибавляют около 50 *мг* сухого уксуснокислого натрия и производят осаждение цинка раствором оксихинолина, добавляя по 0,3 *мл* этого раствора в пробу. Образцы помещают на водяную баню, доводят ее до кипения и оставляют в ней образцы на 15 *мин*. Выпавший осадок оксихинолята цинка центрифугируют, жидкость над ним декантируют и производят промывание осадка от избытка оксихинолина холодной водой с по-

следующим центрифугированием до отрицательной диазореакции в промывных водах.

Пробу на полноту промывания производят добавлением к промывным водам 10 капель раствора сульфаниловой кислоты, 10 капель раствора азотнокислого натрия и 5 капель 25%-ного раствора аммиака. На полноту промывания указывает светло-соломенная окраска пробы в пробирке над осадком. Промытый осадок растворяют при легком нагревании в 0,5 *мл* раствора сульфаниловой кислоты с добавлением 0,5 *мл* раствора азотнокислого натрия и 0,3 *мл* раствора аммиака. Полученные растворы азокрасок переносят в пробирки с доведением объема раствора до 10 *мл*. Шкала имеет светло-желтые оттенки при концентрациях цинка менее 0,5 *мг/л*, темно-желтые и светло-коричневые — при большом содержании цинка. Шкала сохраняет устойчивость в течение суток.

3.134. Для определения в исследуемую пробу добавляют лимонной кислоты в количестве 100 *мл*, затем добавляют по каплям раствор едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеину и 0,3—0,5 *мл* раствора оксихинолина. Раствор нагревают на водяной бане и кипятят 15 *мин*. Осадок центрифугируют, промывают холодной водой от избытка оксихинолина с последующим центрифугированием и растворяют в 0,3 *мл* раствора соляной кислоты в присутствии метилового красного.

В образовавшийся раствор оксихинолятов цинка, магния, меди добавляют кристаллический уксуснокислый натрий до перехода розовой окраски раствора в желтую. При этом выпадают в осадок оксихинолиты цинка и меди, а магний остается в растворе. Пробирку с осадком помещают на водяную баню, кипятят 15—20 *мин*, центрифугируют, затем промывают осадок холодной водой, растворяют и производят сравнение окраски с ранее приготовленной шкалой.

Предельные концентрации цинка, определяемые данным методом, от 0,3 до 3 *мг/л*. Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями 0,1 *мг/л*.

Свинец

3.135. Сульфидный метод основан на предварительном выделении свинца в осадок путем добавления к исследуемой воде хлористого кальция и соды. Адсорбция осадком меди и других мешающих веществ исключается до-

бавлением к раствору аммиака и хлористого аммония.

Колориметрическое определение выделенного свинца в сильнощелочной среде.

3.136. При определении необходимы реактивы:

1) хлористый аммоний, 25%-ный раствор;
2) хлористый кальций, 1,0 н. раствор;
3) углекислый натрий, 1,0 н. раствор;
4) аммиак, 25%-ный раствор;
5) соляная кислота, 2%-ный раствор;
6) сегнетова соль, 50%-ный раствор;
7) едкий натр, 27%-ный раствор;
8) сернистый натр, 10%-ный глицериновый раствор;
9) стандартный раствор азотнокислого свинца х. ч. $Pb(NO_3)_2$ 0,1598 *г* растворяют в небольшом количестве разбавленной азотной кислоты (1 : 99) и доводят тем же раствором кислоты до 500 *мл*. 1 *мл* этого раствора соответствует 0,2 *мг* Pb. Разбавляя его 20 раз, получают рабочий стандартный раствор, 1 *мл* которого соответствует 0,01 *мг* Pb.

3.137. Для определения берут 250—1000 *мл* воды в зависимости от ожидаемого содержания свинца. Добавляют на каждые 100 *мл* воды 4 *мл* раствора хлористого аммония, 1 *мл* хлористого кальция, 10 *мл* аммиака и 1 *мл* раствора соды. Пробу закрывают пробкой, хорошо перемешивают и дают отстояться. Верхний прозрачный слой осторожно декантируют, осадок с оставшимся количеством жидкости фильтруют. Сосуд промывают дистиллированной водой, пропуская ее через фильтр. Фильтрат и промывную воду отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в соляной кислоте, собирая солянокислый раствор. После полного растворения осадка фильтр промывают дистиллированной водой три раза, наполняя фильтр доверху. Солянокислый раствор и промывные воды переносят в мерную посуду и доводят до 100 *мл* дистиллированной водой.

Для колориметрического определения берут 50 *мл* солянокислого раствора и добавляют последовательно 2,5 *мл* сегнетовой соли и 1,5 *мл* раствора едкого натра. После добавления каждого реактива пробу тщательно перемешивают. Одновременно готовят 2—3 образцовых раствора. В мерные колбочки на 50 *мл* вносят рабочий стандартный раствор $Pb(NO_3)_2$ в количестве миллилитров в зависимости от ожидаемого содержания свинца.

Доводят объем дважды перегнанной дистиллированной водой до метки и добавляют 2,5 *мл* раствора сегнетовой соли и 1,5 *мл* раствора едкого натра, перемешивая раствор после каждого добавления. Затем в колбочки с исследуемой пробой и образцовыми растворами добавляют по 2 капли раствора Na_2S, перемешивают и сравнивают окраски в цилиндрах Генера или со шкалой стандартов в цилиндрах Несслера.

При определении в цилиндрах Генера содержание свинца X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{0{,}01 n h V_1 \cdot 1000}{h_1 V V_2},$$

где n — рабочий стандартный раствор, взятый для приготовления стандарта, *мл*;

h_1 — высота столба в цилиндре с испытуемой пробой, *см*;

V — объем солянокислого раствора, взятый для колориметрии, *мл*;

V_1 — общий объем солянокислого раствора, *мл*;

V_2 — объем испытуемой воды, взятой для осаждения свинца, *мл;*

h — высота столба в цилиндре со стандартным раствором, *см*

При определении методом стандартной шкалы

$$X = \frac{aV_1 \cdot 1000}{V V_2},$$

где a — содержание свинца в стандарте, окраска которого совпала с окраской испытуемой пробы, *мг*.

При определении свинца необходимо ставить контрольную пробу. Для этого дважды перегнанную дистиллированную воду (100 *мл*) обрабатывают теми же реактивами, которые применяются для определения свинца. Этим вводится поправка на возможное загрязнение реактивов свинцом, что делает излишней сложную операцию очистки реактивов.

Цветные воды обрабатывают персульфатом аммония (на 100 *мл* воды добавляют 2,5 *мл* 5%-ного $NH_4S_2O_8$) и выпаривают для разрушения персульфата.

Фтор

3.138. Метод определения фтора основан на способности фторидов изменять окраску цирконализаринового реактива из розовой в желтую. На основе длительного

опыта ряда лабораторий разработана модификация метода.

3.139. При прямом определении фтора используются реактивы:

1) цирконий азотнокислый. Растворяют 0,736 *г* азотнокислого циркония в 100 *мл* дистиллированной воды; если раствор мутный, его фильтруют;

2) ализарин-моносульфонат натрия 0,148 *г* в 100 *мл* дистиллированной воды;

3) серная кислота 2,1 н;

4) цирконализариновый реактив. В мерную колбу на 200 *мл* вносят 10 *мл* раствора азотнокислого циркония, прибавляют 20—30 *мл* дистиллированной воды и медленно по каплям при помешивании прибавляют 10 *мл* ализарин-моносульфаната натрия, после чего доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, переносят в литровую колбу, прибавляют 200 *мл* 2,1 н. серной кислоты, снова перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Оставляют стоять реактив на 1 *ч* в темном месте, после чего он годен к употреблению в течение суток;

5) фтористый натрий. Растворяют 0,2210 *г* дважды перекристаллизованного фтористого натрия в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*; из этого раствора готовят в день определения рабочий стандартный раствор, разбавляя его в 10 раз; 1 *мл* этого раствора содержит 0,01 *мг* фтора. Оба раствора хранят в склянках, внутренняя поверхность которых запарафинирована.

Из рабочего раствора готовят стандартную шкалу.

Для этого в 10 колориметрических цилиндрах Несслера с меткой на 100 *мл* вносят последовательно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 *мл* рабочего стандартного раствора фтористого натрия и доводят до 100 *мл* дистиллированной водой. Шкала отвечает содержанию фтора от 0,1 до 1 *мг/л*.

В 11-й цилиндр, служащий для контроля, вносят 100 *мл* дистиллированной воды.

3.140. Для определения фтора в цилиндр Несслера помещают 100 *мл* испытуемой воды. При 25—50 *мл* доводят объем дистиллированной водой до 100 *мл;* затем к стандартным растворам шкалы, включая и контрольную пробу, и к испытуемой воде прибавляют по 10 *мл* цирконализаринового реактива, хорошо перемешивают и оставляют стоять на ночь в прохладном и затемненном

месте, после чего колориметрируют (просматривая окрашенные растворы сверху вниз). Количество фтора X в *мг/л* определяют по формуле.

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

где a — содержание фтора в цилиндре шкалы, *мг*;

V — объем воды, взятой для определения, *мг*.

Мутная вода должна быть профильтрована. Если щелочность воды больше 4 *мг-экв/л*, то необходимо ее нейтрализовать до 4 *мг-экв/л* 0,1 н. азотной кислотой. Дистиллированная вода должна быть проверена на отсутствие в ней фтора. В случае положительной реакции на фтор необходимо пользоваться дважды перегнанной водой. Способ прямого определения фтора может быть применен при содержании в испытуемой воде сульфатов SO_4^{2-} не свыше 300 *мг/л*, хлоридов Cl^- не свыше 250 *мг/л*, железа не более 1 *мг/л*, фосфатов не больше 1 *мг/л* и цветности не выше 25 *град*.

3.141. Определение фтора в воде может производиться с предварительной дистилляцией.

Для этого необходимы следующие реактивы и аппаратура:

1) кислота серная химически чистая (уд. в. 1,84). Кислоту предварительно кипятят до густых белых паров в вытяжном шкафу;

2) ферросилиций, растертый в порошок, или чистый кварцевый песок, который должен быть прокипячен в крепкой серной или соляной кислоте и затем промыт дистиллированной водой и высушен:

3) сернокислое серебро. Насыщенный раствор — 1 *г* сернокислого серебра в 100 *мл* воды. 1 *мл* раствора соответствует ~ 1,5 *мг* хлора. Если хлоридов много, то Ag_2SO_4 прибавляют по расчету в сухом виде;

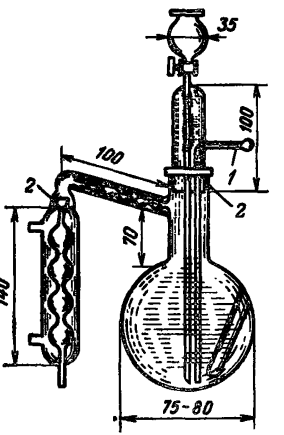


Рис. 16. Аппарат для отгонки фтора

1 — соединение с парообразователем, *2* — шлиф

4) едкий натр. 0,1 н. раствор.

3.142. Аппарат для отгона фтора (рис. 16) состоит из перегонной колбы на 200 *мл*, небольшого шарикового холодильника и парообразователя — плоскодонной колбы на 1 *л*. Перегонная колба закрыта пришлифованной стеклянной пробкой. Через нее проходят две стеклянные трубки, которые доходят почти до дна колбы. Одна из них служит для подачи пара и изогнута под прямым углом. Наружный конец ее соединен с парообразователем. Другая трубка в наружной части переходит в маленькую воронку с притертой пробкой, через которую вливают испытуемую воду и реактивы.

Термометр для измерения температуры перегоняемой жидкости вставляется в пробирку, впаянную в стенку перегонной колбы в ее нижней части.

Пар получают из дистиллированной воды, к которой прибавляют 20 *мл* 0,1 н. раствора едкого натра до щелочной реакции и кипилляры для равномерного кипения. Парообразователь соединяют с перегонной колбой стеклянной трубкой.

3.143. При определении в перегонную колбу вносят 0,3 *г* ферросилиция или кварцевого песка, 10—50 *мл* испытуемой воды, сернокислое серебро (по расчету для осаждения хлоридов) и 25 *мл* концентрированной серной кислоты. Общий объем не должен превышать 75 *мл*.

Перегонную колбу нагревают одновременно с парообразователем, регулируя пламя горелкой таким образом, чтобы температура в перегонной колбе достигла 100—110°С, при этом вода в парообразователе должна закипеть. Далее температуру в перегонной колбе поддерживают в пределах 125—140°С.

Первый дистиллят собирают в мерную колбу на 100 *мл*, в которую предварительно наливают 5—10 *мл* дистиллированной воды, погружая в нее конец холодильника. Затем перегоняют еще две порции: сначала 100 *мл*, а затем 50 *мл*, которые доводят до 100 *мл* дистиллированной водой.

Дистиллят проверяют на кислотность с метиловым оранжевым индикатором. В случае кислой реакции дистиллят нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра, причем, если на нейтрализацию расходуется больше 2 *мл* щелочи, то отгон повторяют. Дистилляты переносят в цилиндры Несслера, одинаковые с цилиндрами шкалы. К дистиллятам и к стандартным растворам шкалы при-

бавляют по 10 *мл* цирконализаринового реактива и далее поступают так же, как и при прямом определении фтора.

Содержание фтора X в *мг/л* рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a + b)\,1000}{V},$$

где a — содержание фтора в первом дистилляте, *мг/л*;

b — содержание фтора во втором дистилляте, *мг/л*;

V — объем испытуемой воды, взятой для определения, *мл*.

В третьем дистилляте, как правило, фтора не должно быть. Если фтора в испытуемой воде мало, то для определения берут большие объемы воды, подщелачивая ее раствором едкого натра по фенолфталеину, с избытком, затем выпаривают в платиновой чашке до 40—50 *мл*, нейтрализуют серной кислотой, далее помещают в перегонную колбу и производят определение, как указано выше. Чистота реактивов должны быть предварительно проверена контрольными исследованиями. Для этого поступают так же, как при определении фтора в испытуемой воде, только взамен ее в перегонную колбу вносят 50 *мл* дважды перегнанной дистиллированной воды.

И в этом случае предварительно необходимо проверить герметичность прибора. При этом поступают так же, как при проверке чистоты реактивов, с той разницей, что в перегонную колбу вместо 50 *мл* дистиллированной воды прибавляют 40 *мл* дистиллированной воды и 5—6 *мл* рабочего раствора NaF. В дистилляте определяют фтор, как указано выше.

Йод

3.144. Для определения йода в воде применяется, по преимуществу, объемный метод, основанный на окислении бромом находящегося в воде йодида в йодат. Йодат при добавлении к нему в кислой среде йодистого калия выделяет свободный йод, который оттитровывается тиосульфатом при добавлении крахмала.

Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$KJ + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = KJO_3 + 6\,HBr;$$

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3H_2SO_4 = 3\,H_2O + 3\,K_2SO_4 + 3\,J_2;$$

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

3.145. Для определения готовят следующие реактивы:

1) дистиллированная вода, которая перегоняется дважды с поташом и перманганатом калия;

2) раствор поташа. Готовится растворением 250 *г* химически чистого реактива в 200 *мл* дистиллированной воды. К раствору в делительной воронке добавляют 25 *мл* этилового спирта и многократно встряхивают. После отстаивания отделяют спиртовой слой и к водному раствору вновь добавляют 25 *мл* спирта и опять встряхивают. Указанную операцию повторяют 5—10 раз и более в зависимости от загрязнения поташа йодом. Отделенный от спирта водный раствор выпаривают до выпадения кристаллов. По охлаждении выпавшие кристаллы отделяют и помещают в склянку с притертой пробкой. Для работы применяют 50%-ный раствор очищенного поташа;

3) йодистый калий. Соль перекристаллизовывается из водного раствора. Кристаллизация соли увеличивается, если в охлажденный раствор с кристаллами добавить этиловый спирт. Выпавшую соль отделяют от раствора, промывают небольшим количеством спирта, просушивают сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем на воздухе в затемненном месте и хранят в склянке из темного стекла. Для работы готовят 5%-ный раствор;

4) этиловый спирт;

5) тиосульфат натрия. 0,001 н. раствор готовится перед титрованием разбавлением 0,1 н. раствора тиосульфата, титр которого известен, прокипяченной дистиллированной водой;

6) бромная вода (насыщенный водный раствор брома). Она должна быть свежеприготовленной;

7) крахмал 0,5%-ный (свежеприготовленный);

8) серная кислота 0,5 н.;

9) пемза в порошке. Промывается разбавленной соляной кислотой и горячей водой, затем подсушивается и прокаливается в муфеле.

Все реактивы должны быть проверены на чистоту от йода при помощи контрольного опыта.

3.146. Для определения 1—3 *л* отстоенной воды, отделенной от осадка декантированием, помещают в коническую колбу и подщелачивают поташом до отчетливо щелочной реакции по фенолфталеину (капельная реакция на бумажку, смоченную фенолфталеином). Для рав-

номерного кипения в колбу вставляют длинную трубку. Содержимое упаривают до объема около 100 *мл*, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Для удаления органических веществ чашку с остатком прокаливают в муфеле при температуре около 400°С в течение 3—5 *мин*, охлаждают, смачивают 2—3 каплями воды, подсушивают на водяной бане и вновь прокаливают в муфеле. При отсутствии термопары температуру муфеля можно приближенно учитывать следующим образом. Рядом с чашкой с пробой ставят небольшой фарфоровый тигелек с кусочком металлического цинка, температура плавления которого около 420°С. Прокаливание необходимо вести до начала плавления цинка. После прокаливания осадок растворяют в 5—10 *мл* дистиллированой воды, фильтруют через маленький беззольный фильтр, предварительно промытый слабым раствором поташа, свободного от йода, и затем дистиллированной водой, которая применяется для всего анализа. После перенесения всего осадка на фильтр его промывают несколько раз дистиллированой водой, собирая промывные воды и фильтрат в фарфоровую чашечку, и снова выпаривают досуха. Если остаток от выпаривания фильтрата окрашен, следовательно, удаление органических веществ прокаливанием было неполным, в этом случае прокаливание следует повторить. Чашку охлаждают, добавляют 2—3 капли воды и содержимое растирают агатовым пестиком или стеклянной палочкой с утолщением на конце, после чего добавляют 3—5 *мл* чистого спирта. Получившуюся после добавления спирта массу тщательно растирают до получения пасты и затем спиртовой раствор сливают в коническую колбочку емкостью 50 *мл*. При наличии пасты спиртовой раствор легко сливают в виде прозрачного раствора. Экстракцию спиртом повторяют 5—6 раз. Если при повторных экстракциях не получается паста, то следует к остатку добавить 1—2 капли поташа. По окончании экстракции спиртовой раствор, собранный в колбочку, подщелачивают одной-двумя каплями разведенного раствора поташа, переносят его в платиновую или фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане, строго следя за тем, чтобы спирт не кипел.

После полного испарения спирта остается налет, содержащий йодид, выделенный из взятого объема воды. Остаток растворяют в 5 *мл* дистиллированной воды, до-

бавляя ее последовательно порциями 3 *мл*, 1*мл* и 1 *мл* и перенося раствор в колбочку на 25 *мл*. Затем раствор подкисляют 0,5 *мл* 0,5 н. серной кислоты, проверяют реакцию платиновой иглой на метиловую оранжевую бумажку. По достижении кислой реакции дополнительно прибавляют 0,5 *мл* 0,5 н. серной кислоты, очень немного порошка пемзы и три капли свежеприготовленной бромной воды, колбочку ставят в наклонном положении на хорошо разогретую песчаную баню, нагревают до кипения и кипятят 5 *мин*. После этого колбочку охлаждают. К охлажденному раствору добавляют 0,1 *мл* 5%-ного раствора йодистого калия на каждые 2 *мл* жидкости и три капли 0,5%-ного раствора крахмала. Выделившийся йод оттитровывают 0,001 н. раствором тиосульфата натрия из микробюретки. Титруют медленно до полного обесцвечивания. 1 *мл* 0,001 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 21, 15 *γ* йода. Вычисляют содержание йода *X* в *γ/л* по формуле

$$X = \frac{n \cdot 21{,}15K \cdot 1000}{V},$$

где n — количество 0,001 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, *мл*;

K — поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия;

V — объем воды, взятый для определения йода, *мл*.

При содержании йода меньше 1 *γ/л* объем пробы увеличивают до 3 *л*.

Хром шестивалентный

3.147. Шестивалентный хром в реакции с дифенилкарбазидом в слегка подкисленном растворе дает красновато-фиолетовую окраску.

При получении окрашивания мешающими веществами могут быть:

а) ртуть одновалентная и двухвалентная, которая дает синюю или фиолетово-синюю окраску; однако при предусмотренной кислотности реакция ее мало заметна;

б) железо, которое при концентрациях более 1 *мг/л* при применении реактива дает желтую окраску;

в) ванадий, который оказывает такое же, но более

сильно выраженное мешающее действие, как и железо; окраска, даваемая ванадием, быстро выцвечивается и через 10 *мин* после добавления дифенилкарбазида почти совсем исчезает.

Поскольку ионы хрома имеют тенденцию оседать на стенках посуды и могут восстанавливаться под действием различных причин, необходимо принимать меры предосторожности при отборе и хранении проб. При их отборе предпочтительно пользоваться не старыми бутылями с зазубренным горлышком, а новыми. Проба должна быть исследована в день ее отбора. При всех условиях не рекомендуется хранить пробу более двух-трех дней.

3.148. Для определения необходимы следующие реактивы:

1) дистиллированная вода, не содержащая восстанавливающих веществ. Перегонку осуществляют в аппаратах на шлифах;

2) дифенилкарбазидовый реактив. Растворяют 0,2 *г* дифенилкарбазида в 100 *мл* этилового спирта и добавляют 40 *мл* насыщенного раствора серной кислоты. При хранении в холодильнике раствор устойчив примерно в течение месяца. Окраска меняется от бесцветной до светло-коричневой, что не отражается на качестве раствора;

3) основной раствор хромовокислого калия. Растворяют 0,374 *г* хромовокислого калия в 1 *л* дистиллированной воды. В 1 *мл* раствора содержится 0,1 *мг* Cr;

4) рабочий раствор хромовокислого калия. 10 *мл* основного раствора хромовокислого калия разбавляют до 1 *л*. Следует использовать только свежий раствор, приготовляя его ежедневно. В 1 *мл* раствора содержится 0,001 *мг* Cr^{6+}.

3.149. Для определения хрома используют 50 *мл* пробы, к которой добавляют 2,5 *мл* дифенилкарбазида; смешивают и сравнивают визуально, используя цилиндры Несслера со стандартными растворами, приготовленными из рабочего раствора хромата калия и содержащими от 0,003 до 0,20 *мг* Cr в 1 *л*. Сравнение следует производить не менее чем через пять и не более чем через 20 *мин* после добавления реагента.

Метод обеспечивает определение 0,003 *мг* Cr в 1 *л* воды.

3.150. При отгоне с бромистоводородной кислотой и бромом в присутствии серной кислоты селен выделяется из раствора в виде летучего селенистого бромида, который в водном дистилляте переходит в селенистую кислоту. Избыток брома оттитровывают двуокисью серы, а затем восстанавливают селенистую кислоту солянокислым гидроксиламином до элементарного селена:

$$H_2SeO_3 + 2\,(NH_3O \cdot HCl) \rightarrow Se + N_2O + 4\,H_2O + 2\,HCl.$$

Селен осаждается в виде устойчивой красной коллоидной суспензии, годной для колориметрирования.

Присутствие большого количества органических веществ вызывает необходимость подкисления.

3.151. При определении используются реактивы:

1) перекись натрия. В свежем виде реактив имеет бледно-желтую окраску; сыпуч;

2) бромистоводородная кислота, 48%-ная. Для проведения определения необходимо иметь запас бромистоводородной кислоты. При реакции с двуокисью серы она полностью обесцвечивается. Если имеющийся в наличии реактив не отвечает этим требованиям, его необходимо перегнать через стеклянный дистиллятор, отделяя среднюю фракцию дистиллята;

3) бромистоводородная кислота с бромом. 15 *мл* брома смешивают с 956 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты;

4) серная кислота концентрированная;

5) смесь серной и азотной кислоты. Осторожно добавляют одну часть концентрированной серной кислоты к двум частям концентрированной азотной кислоты;

6) двуокись серы, коммерческая, не содержащая селена;

7) раствор гуммиарабика. Растворяют 5 *г* в воде и разбавляют до 100 *мл*. В растворе возможен рост бактерий, поэтому его следует готовить перед самым употреблением или законсервировать бензойной кислотой;

8) солянокислый гидроксиламиновый раствор. Растворить 10 *г* солянокислого гидроксиламина ($NH_3O \cdot HCl$) в 100 *мл* дистиллированной воды;

9) основной селенистый раствор. Готовят из двуокиси селена, высушенного до постоянной массы при 150°С и охлажденного над пятиокисью фосфора в эксикаторе.

1,405 *г* двуокиси селена растворяют в дистиллированной воде, к которой добавлено 80 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты и доводят объем до 1 *л* дистиллированной водой.

100 *мл* основного селенистого раствора наливают в литровую мерную колбу, добавляют 10 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Необходимо следить за тем, чтобы определяемая при титровании кислотность не была ниже 0,05 н., поскольку нейтральные или слегка окисленные растворы разведенной селенистой кислоты имеют тенденцию к снижению кислотного титра. В 1 *мл* данного раствора содержится 0,100 *мг* Se.

Для получения наиболее точных результатов отмеренное количество стандартного раствора Se упаривают почти досуха, смывают в перегонную колбу и обрабатывают в том же порядке, что и пробу. Доводят до 100 *мл* дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Нужные для конкретного определения стандартные растворы готовят путем разведения соответствующих количеств данного раствора до метки в цилиндрах Несслера.

3.152. Для определения 1—10 *л* воды, содержащей не более 0,5 *мг* селена, упаривают на водяной бане почти досуха. Для быстроты упаривание можно вести на электроплитке, не допуская пересушивания пробы. При наличии большого количества органических веществ может оказаться необходимым удалить остаток несколькими каплями смеси серной и азотной кислот для подкисления органических веществ еще до завершения перегонки.

Остаток смывают в перегонную колбу и добавляют 50 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты и 5—10 *мл* реактива с бромистоводородной кислотой и бромом. Затем, охлаждая колбу под проточной водой и вращая ее, медленно и осторожно добавляют концентрированную серную кислоту в объеме, примерно равном количеству воды в переносимом остатке. Перед началом перегонки сборник надо установить таким образом, чтобы количество вносимого раствора бромистоводородной кислоты с бромом было минимальным, достаточным только для того, чтобы закрыть кончик аллонжа, так как в противном случае бромид селена может частично улетучиться. Перегонку ведут равномерно до завершения отгонки

всего количества бромида селена и бромистоводородной кислоты. Перегонка длится примерно 30 *мин*, причем объем дистиллята должен составить 75—90 *мл*.

Перегонку следует вести в вытяжном шкафу. Отогнанную жидкость переносят в химический стакан соответствующей емкости и пропускают через двуокись серы до исчезновения желтой окраски, вызываемой бромом. Обработку двуокисью серы продолжают еще 5 *сек*. Добавляют 1 *мл* раствора гуммиарабика и 2 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина и перемешивают Покрывают часовым стеклом и отстаивают в течение часа. Доводят до 100 *мл*, хорошо перемешивают и переносят в цилиндр Несслера. Сравнивают визуально по стандартам. Окраска слабо-розовая; колориметровать лучше всего на солнечном свету. Сравнение затруднительно в тех случаях, когда содержание селена в растворе превышает 0,5 *мг* на 50 *мл*. Наиболее благоприятные условия для колориметрирования создаются, если раствор содержит 0,01—0,10 *мг* Se.

Количество селена Se в *мг/л* вычисляют по формуле

$$Se = \frac{Se_1\ 1000}{V},$$

где V — объем пробы, *мл*.

Se_1 — концентрация селена в стандартном растворе, *мг*.

Мышьяковосодержащие вещества

3.153. Пробы для определения мышьяковосодержащих веществ должны отбираться в чистую стеклянную посуду, ополоснутую два раза исследуемой водой. Посуда должна иметь притертую или резиновую пробку и заполняться водой так, чтобы под пробкой оставался небольшой слой воздуха.

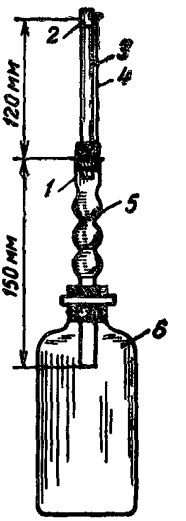
Объем пробы воды для определения должен быть не менее 500 *мл*.

Если анализ воды на определение мышьяковосодержащих веществ будет произведен позднее чем через 4 *ч* после взятия пробы, то в нее следует ввести столько 1%-ного раствора хлорной извести, чтобы к моменту проведения определения в воде было бы не менее 1 *мг/л свободного хлора*

3.154. Применяемые реактивы должны быть «чистые для анализа», проверенные на содержание мышьяка

Рис. 17. Прибор для определения мышьяка

1 — гофрированная стеклянная трубка; *2* — пробка со срезанной гранью; *3* — стеклянная трубка; *4* — сулемовая бумажка; *5* — вата, пропитанная раствором уксуснокислого свинца; *6* — склянка на 150—200 *мл*



Все растворы должны готовиться на дистиллированной воде, имеющей общую щелочность не более 0,1 *мг-экв/л*.

Метод основан на восстановлении мышьяка до мышьяковистого водорода, дающего окрашенные соединения с сулемой ($HgCl_2$).

3.155. Прибор для определения мышьяка (рис. 17) представляет собой склянку емкостью 150—200 *мл* с плотно закрывающейся пробкой, через которую пропущена гофрированная стеклянная трубка диаметром 12—15 и длиной 150 *мм*. Гофрированная трубка закрывается сверху пробкой, через которую пропущена стеклянная трубочка диаметром 8 и длиной 120 *мм*. Эта трубочка закрывается сверху резиновой пробкой со срезанной гранью. Перед началом определения гофрированная трубка заполняется на половину ватой, пропитанной 5%-ным раствором уксуснокислого свинца для поглощения сероводорода, который может образоваться при наличии в испытуемой воде серы или сульфидов. В стеклянную трубочку вставляется полоска сулемовой бумажки длиной 120 и шириной 5 *мм* так, чтобы конец полоски проходил в щель между срезанной гранью пробки и стенкой трубки.

После каждого определения следует менять вату, пропитанную уксуснокислым свинцом, и тщательно промывать весь прибор.

3.156. При анализе применяют следующие реактивы:

1) 1%-ный раствор уксуснокислого свинца;
2) 5%-ный раствор сулемы или бромной ртути;
3) 5%-ный раствор уксуснокислого свинца;
4) 1%-ный раствор хлорной извести;
5) 0,1 н. раствор соляной кислоты;
6) 25%-ная серная кислота;
7) хлористое олово, кристаллическое;
8) металлический цинк, чистый (без мышьяка);
9) 30%-ное едкое кали;
10) сулемовая или бромнортутная бумага. Для ее

приготовления фильтровальную бумагу погружают на 1 *ч* в 5%-ный раствор сулемы или бромной ртути, затем сушат на воздухе и нарезают ровными кружками;

11) 10%-ный раствор йодистого калия;

12) основной раствор трехокиси мышьяка для приготовления шкалы.

Его готовят с таким расчетом, чтобы 1 *мл* раствора содержал 0,02 *мг* As. Для этого 0,0264 *г* очищенного возгонкой As_2O_3 растворяют в 5 *мл* нормальной щелочи и доводят до 1 *л* дистиллированной водой.

3.157. Определение мышьяковосодержащих веществ ведется по шкале. Для приготовления шкалы получают растворы с меньшими концентрациями мышьяка. Для этого основной раствор трехокиси мышьяка разбавляют в 2, 3, 5, 10 и 20 раз. 1 *мл* разбавленных таким образом растворов содержит соответственно 0,010, 0,007; 0,004; 0,002; 0,001 *мг* As.

Разбавленные растворы в количестве 1 *мл* вливают в колбочки предварительно приготовленных приборов. К ним приливают по 20—25 *мл* 25%-ной серной кислоты, затем всыпают несколько кристаллов хлористого олова, далее добавляют по 2 *г* чистого металлического цинка. Приборы быстро закрывают трубками. Содержимое колбочек перемешивают и оставляют на 2—3 *ч* в темном месте.

При взаимодействии цинка с серной кислотой выделяется водород, восстанавливающий мышьяковистые соединения до мышьяковистого водорода. Одновременно может выделяться сероводород, который поглощается бумагой и ватой, пропитанными раствором уксуснокислого свинца. По истечении 3 *ч* сулемовую бумажку вынимают, погружая ее в 10%-ный раствор KJ. Вся бумажка при этом сначала окрасится в красный цвет от образовавшейся HgJ_2, которая тут же растворится в избытке KJ. После того как бумажка обесцветится (кроме пятна, где произошло взаимодействие соли ртути с мышьяковистым водородом), ее вынимают, промывают водой, сушат между листами фильтровальной бумаги. Таким образом получают шкалу бумажек с различной интенсивностью окраски.

Для определения мышьяка в испытуемой пробе к 500—1000 *мл* воды прибавляют столько 1,0%-ного раствора хлорной извести, чтобы через 2—3 *ч* оставался оста-

точный хлор около 5 *мг/л*. Хлорная известь служит для окисления органических соединений мышьяка и для перевода мышьяковистой кислоты в мышьяковую. Обработанную хлорной известью воду подкисляют 0,1 н. HCl до слабокислой реакции. Подкисленную воду упаривают в фарфоровой чашке до возможно малого объема (3—5 *мл*) и переносят в колбочку прибора для определения мышьяка. Чашку ополаскивают 2—3 *мл* 30%-ного раствора едкого кали и 20 *мл* серной кислоты (25%-ной), и содержимое сливают в колбочку с таким расчетом, чтобы объем жидкости не превышал 20—25 *мл*.

Для восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистую вносят несколько кристаллов $SnCl_2$. Затем в колбочку прибавляют 2 *г* цинка. Прибор быстро закрывают, содержимое колбы перемешивают и оставляют на 2—3 *ч* в темном месте, после чего отработанную бумажку высушивают и сравнивают со шкалой.

Содержание мышьяка X в *мг/л* рассчитывают по формуле

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

где V — количество испытуемой воды, взятой для определения, *мл*;

a — содержание мышьяка по шкале, имитирующей окраску, *мг*.

Наименьшее количество мышьяка, определяемое этим методом с допустимым расхождением, 0,01 *мг/л*.

Контроль результатов анализа солевого состава воды

3.158. Для проверки правильности анализа необходимо результаты анализа выражать в миллиграмм-эквивалентной форме. Для этого нужно число миллиграммов каждого иона, определенное анализом, разделить на его эквивалентный вес.

В табл. 21 приведены эквивалентные веса ионов, которые встречаются в воде.

Таблица 21

Катионы	Эквивалентный вес, *г*	Анионы	Эквивалентный вес, *г*
K^+	39,100	Cl^-	35,457
Na^+	22,997	NO_3^-	62,008
Ca^{2+}	20,040	SO_4^{2-}	48,033
Mg^{2+}	12,160	HCO_3^-	61,018
Fe^{2+}	27,925	CO_3^{2-}	30,005
Fe^{3+}	18,617		

3.159. При проверке анализа ионы, находящиеся в воде в количестве меньше 0,01 *мг-экв*, не учитываются. Также не принимаются во внимание трехвалентное железо, алюминий и кремнекислота, которые обычно находятся в коллоидном состоянии.

Основным методом проверки анализа воды является сопоставление сумм миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов. Эти суммы теоретически должны быть равны. Практически же при производстве анализов допустимой ошибкой считают 5%.

Вторым методом контроля является сравнение суммарного количества всех нелетучих составных частей, найденных анализом, с величиной сухого остатка.

Величина сухого остатка может не соответствовать фактической сумме нелетучих веществ, находящихся в воде, вследствие тех изменений, которые могут происходить при выпаривании воды и высушивании остатка.

За последнее время входит в практику метод определения сухого остатка с предварительным прибавлением к воде соды и с последующим высушиванием остатка при 180° С.

При проверке анализов воды сумма ионов натрия и калия ($\Sigma_K + \Sigma_{Na}$), *мг/л* вычисляется по разности между суммой миллиграмм-эквивалентов анионов (Σ_a) и суммой миллиграмм-эквивалентов катионов ($\Sigma_к$) с последующим перечислением полученной разности на натрий:

$$\Sigma_{K+Na} = (\Sigma_a - \Sigma_к)\,23.$$

Незначительное содержание в воде ионов калия по сравнению с ионами натрия дает возможность пользоваться приведенным расчетом.

При вычислении суммы составных частей воды, определенных анализом, необходимо учитывать только половину найденного содержания ионов HCO_3^-, так как при определении сухого остатка бикарбонаты переходят в карбонаты по следующей реакции:

$$2\,HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2.$$

Необходимо иметь в виду, что при содержании в воде нитратов их надо учитывать и выражать в NO_3^-, а не в N.

Сухой остаток

3.160. Величина сухого остатка в природных водах варьирует от 20—50 до 3000 *мг/л*. Согласно ГОСТ 2761—57, в очищенной питьевой воде сухой остаток не должен превышать 1000 *мг/л*.

Для определения сухого остатка 250—500 *мл* испытуемой воды, фильтрованной через беззольный фильтр («синяя лента»), выпаривают в платиновой чашке на водяной бане. При выпаривании вносят в воду 25 *мл* 1%-ного раствора Na_2CO_3. Выпаренный с содой сухой остаток высушивают до постоянной массы при температуре 150° С.

Количество сухого остатка в вводимом растворе соды определяют в двух-трех контрольных опытах, высушивая в чашках при той же температуре.

Величину сухого остатка X в *мг/л* рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(n - n_1 - n_2)\ 1000 \cdot 1000}{V},$$

где n — масса чашки с осадком, *г*;
n_1 — масса пустой чашки, *г*;
n_2 — масса сухого остатка в прибавленном объеме раствора соды, *г*;
V — объем воды, взятой для определения, *мл*.

Активный хлор

3.161. Для определения в воде активного хлора, т. е. суммы свободного хлора, гипохлорит-иона и хлораминов рекомендуются два метода — колориметрический

(с о-толидином) и йодометрический. Первый метод применим в случае малых концентраций активного хлора, а второй — при высоких концентрациях, а также в случае окрашенных и мутных вод.

3.162. о-толидиновый метод. Солянокислый о-толидин с активным хлором, находящимся в воде, дает окраску от желтой до оранжевой, в зависимости от количества свободного хлора. Полученную окраску воды сравнивают с рядом шаблонов, приготовленных в цилиндрах.

3.163. Для определения готовятся следующие реактивы:

1) 1 *г* о-толидина помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 5 *мл* 20%-ной соляной кислоты, растирают в пасту и наливают 150—200 *мл* дистиллированной воды. о-толидин быстро растворяется, затем раствор переводят в литровый цилиндр и доводят до 505 *мл* дистиллированной водой, после чего доводят до 1 *л* 20%-ной соляной кислотой. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой при комнатной температуре, в затемненном месте не более 6 месяцев;

2) медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Растворяют 15 г свежеперекристаллизованного медного купороса и 10 *мл* концентрированной серной кислоты в дистиллированной воде и доводят до 1 *л;*

3) бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). Растворяют 0,25 *г* бихромата калия и 1 *мл* концентрированной серной кислоты в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*.

Для приготовления шкалы стандартов в цилиндры Несслера с отметкой 300 *мм* вносят указанные в табл. 22 количества растворов медного купороса и бихромата калия, доводят до объема 100 *мл* дистиллированной водой и хранят закупоренными не более 6 месяцев, не подвергая действию прямого солнечного света. Цилиндры рекомендуется закрывать стеклянными пластинками.

Для определения содержания активного хлора в воде в цилиндр Несслера вносят 1 *мл* о-толидинового реактива, вливают 100 *мл* исследуемого образца воды, смешивают и оставляют стоять в темном месте 5—10 *мин* при температуре испытуемого образца 20°С Затем сравнивают окраску испытуемого образца со стандартной шкалой. При наличии в испытуемой воде цветности следует прибегать к компенсации.

Таблица 22

Соответствие активному хлору, *мг/л*	Раствор медного купороса, *мл*	Раствор бихромата калия, *мл*	Соответствие активному хлору, *мг/л*	Раствор медного купороса, *мл*	Раствор бихромата калия, *мл*	Соответствие активному хлору, *мг/л*	Раствор медного купороса, *мл*	Раствор бихромата калия, *мл*
0,01	0,0	0,8	0,08	1,5	8,2	0,40	2,0	38,0
0,02	0,0	2,1	0,09	1,7	9,0	0,50	2,0	45,0
0,03	0,0	3,2	0,10	1,8	10,0	0,60	2,0	51,0
0,04	0,0	4,3	0,20	1,9	20,0	0,70	2,0	58,0
0,05	0,4	5,5	0,25	1,9	25,0	0,80	2,0	63,0
0,06	0,8	6,6	0,30	1,9	30,0	0,90	2,0	67,0
0,07	1,2	7,5	0,35	1,9	34,0	1,00	2,0	72,0

3.164. Определение следует проводить не при прямом солнечном свете, а при рассеянном дневном или искусственном освещении.

От прибавления о-толидина в присутствии активного хлора при нормальных условиях реакции (pH менее 4) окраска при низких концентрациях хлора меняется от бледно-желтой до оранжевой. При более щелочной реакции (высокая исходная щелочность) и низких концентрациях активного хлора образуются соединения, окрашенные в голубые и зеленые тона, что может быть устранено прибавлением 1 *мл* соляной кислоты (300 *мл* концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,19 и 700 *мл* дистиллированной воды) или прибавлением 2 *мл* о-толидинового раствора.

3.165. Йодометрический метод не является специфичным, так как соединения типа перекисей и соединения, богатые кислородом (озон, хлорат, нитриты, окись железа), в кислом растворе выделяют йод из йодистого калия. Из перечисленных соединений в водах могут встречаться в значительных количествах лишь нитриты и соли окиси железа. Если подкисление вести не сильными кислотами, а буферным раствором с pH-4,5, то йодометрический метод становится специфичным на активный хлор, так как при этом значении pH нитриты в количестве до 5 *мг/л* и окисное железо в количестве до 5 *мг/л* не окисляют йодида в отличие от активного хлора.

3.166. Для анализа используются реактивы:

1) йодистый калий, химически чистый;

2) буферныи раствор, pH=4,5 (по Вальполю). 102 *мл* одномолярной уксусной кислоты (60 *г* 100%-ной кислоты в 1 *л* воды) и 98 *мл* одномолярного раствора уксуснокислого натрия (136,1 *г* кристаллической соли в 1 *л*) наливают в мерную литровую колбу и доливают до метки дистиллированной водой, предварительно прокипяченной для удаления свободного CO_2,

3) раствор тиосернокислого натрия, 0,005 н. или 0,01 н, в зависимости от содержания активного хлора. Оба раствора готовят путем разбавления 0,1 н. раствора дистиллированной водой, освобожденной от угольной кислоты, причем для предупреждения бактериального загрязнения в раствор добавляют 2—3 *мл* хлороформа. Титр тиосернокислого натрия устанавливают по 0,01 н раствору йодноватокислого калия или по двухромовокислому калию;

4) раствор крахмала, 0,5 *г* в 100 *мл* воды.

3.167. Для определения в коническую колбу всыпают 0,5 *г* йодистого калия, растворяют его в 1—2 *мл* дистиллированной воды, затем вносят буферный раствор в количестве, приблизительно равном полуторной величине щелочности и 100 *мл* испытуемой воды Выделившийся йод оттитровывают тиосернокислым натрием до слабо-желтого окрашивания, после чего прибавляют 1 *мл* раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски

Содержание активного хлора X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{n \cdot 0{,}177 \ 1000}{V},$$

где n — количество 0,005 н раствора тиосернокислого натрия, *мл*;

V — объем пробы воды, взятой для определения, *мл*.

При малом содержании активного хлора берут для титрования более 100 *мл*.

Если имеется полная уверенность в том, что других окислителей, кроме активного хлора, в испытуемой воде не имеется, то подкисление можно производить 2 *мл* серной кислоты (1:3)

3.168. Определение содержания активного хлора по методу Пейлина основано на титровании солью Мора, свободного хлора, моно- и дихлораминов.

Для выполнения определения применяются следующие реактивы:

1) фосфатный буфер, pH=6,3 ÷ 6,5. 28 *г* Na_2HPO_4, 88 *г* KH_2PO_4 и 40 *г* перекристаллизованного $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ растворяют в дистиллированной воде, доводят до 1 *л* и консервируют 20 *г* сулемы;

2) рабочий раствор солянокислого о-толидина, 1,33 *г* солянокислого о-толидина (нельзя пользоваться основным о-толидином) растворяют в 500 *мл* дистиллированной воды, прибавляют 5 *мл* HCl (1:19) и доводят дистиллированной водой до 1 *л*. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Солянокислый о-толидин получают в лаборатории. Для этого готовят насыщенный спиртовой раствор о-толидина. Затем его фильтруют. В отфильтрованный раствор добавляют небольшими порциями HCl (1 : 1) и помешивают до выпадения осадка. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и два-три раза промывают HCl (1:1). Полученный солянокислый о-толидин сушат между листами фильтровальной бумаги в темном месте;

3) раствор йодистого калия. 1 *г* KJ растворяют в 1 *л* дистиллированной воды;

4) серная кислота 1:19;

5) бикарбонат натрия, 5%-ный раствор;

6) четыреххлористый углерод, свободный от йода;

7) стандартный раствор соли Мора. 1,106 *г* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 *мл* H_2SO_4 1:3, и ею же доводят до 1 *л*. 1 *мл* этого раствора соответствует 0,1 *мг* Cl_2.

3.169. Для определения свободного хлора в колбу для титрования помещают по 2 *мл* буферного и о-толидинового растворов и перемешивают. Затем добавляют 100 *мл* исследуемой воды, снова перемешивают и титруют из микробюретки раствором соли Мора до исчезновения голубого окрашивания.

3.170. Для определения монохлораминов в эту же колбу добавляют 1 *мл* раствора йодистого калия, перемешивают и от нуля продолжают титрование до исчезновения голубого цвета.

3.171. Для определения дихлораминов в эту же колбу добавляют 1 *мл* раствора серной кислоты (1:19) и перемешивают. После минутного стояния добавляют 4 *мл* 5%-ного раствора бикарбоната натрия, перемеши-

вают и снова от нуля титруют до исчезновения голубой окраски. Перед концом титрование следует проводить по каплям.

При содержании активного хлора свыше 3,0 *мг/л* количество применяемых реактивов увеличивается.

В присутствии NCl_3 поступают следующим образом: 100 *мл* исследуемой воды помещают в делительную воронку с 10 *мл* CCl_4, энергично взбалтывают и отстаивают. Отделяют водный слой в титровальную колбу и в нем определяют свободный хлор, моно- и дихлорамины.

Количество миллилитров стандартного раствора соли Мора, пошедшего на титрование, соответствует количеству миллиграммов на литр свободного хлора, моно- и дихлораминов.

Остаточный алюминий

3.172. При обработке воды сернокислым алюминием с последующей фильтрацией в воде наблюдается опалесценция, приводящая при хранении воды к выделению хлопьевидного осадка. Подобное явление наблюдается при наличии в воде остаточного алюминия. При избыточных дозах коагулянта возможно накопление ионов Al^{3+}. Повседневный контроль за содержанием остаточного алюминия в воде позволяет выбирать наиболее благоприятные условия обработки воды на водопроводных сооружениях.

3.173. В практике принято фиксировать остаточный алюминий в воде по так называемой «отлежке». Для этого наполняют испытуемой водой литровую склянку и оставляют стоять на сутки. Появление после суточного стояния хлопьевидного осадка на дне сосуда указывает на присутствие в воде остаточного алюминия.

3.174. Для количественного определения остаточного алюминия рекомендуется колориметрическое определение по Гатфильду.

Колориметрическое определение алюминия основано на образовании с растворами солей алюминия при pH = $=8{,}2 \div 8{,}3$ с индикатором гематоксилином стойкого соединения фиолетового или фиолетово-пурпурного цвета. Так как в щелочной среде гематоксилин и с другими катионами дает красную окраску, раствор после развития максимальной окраски подкисляют до pH=4,5; при

этом окраска, вызываемая другими катионами, переходит в желтую и не мешает определению. Метод позволяет открывать доли миллиграмма алюминия в 1 *л* воды. Комплексные соединения алюминия, имеющиеся в водах, не мешают определению иона алюминия.

3.175. При определении используются реактивы:

1) уксусная кислота 30%-ная. Разбавляют 300 *мл* ледяной уксусной кислоты до 1 *л* дистиллированной водой;

2) углекислый аммоний, насыщенный раствор. Для перекристаллизации готовят насыщенный раствор, фильтруют и добавляют два объема спирта. Выделившуюся при этом соль отфильтровывают и промывают два-три раза спиртом. Из полученной соли готовят насыщенный рабочий раствор. Годен к употреблению через 2—3 дня после приготовления. Хранят в склянке с притертой пробкой в присутствии избытка твердой соли;

3) раствор гематоксилина. Растворяют 0,1 *г* химически чистого гематоксилина в 100 *мл* кипящей дистиллированной воды. Раствор сохраняется 2—3 недели. Рекомендуется пользоваться белыми кристаллами гематоксилина, при отсутствии белых кристаллов можно употреблять и окрашенный препарат;

4) стандартный раствор алюминия. Растворяют 0,8366 *г* $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 1 *л* дистиллированной воды. 1 *мл* этого раствора содержит 0,05 *мг* Al. При работе с низкими концентрациями алюминия применяют стандартный раствор в разведении 1:10. Для этого 10 *мл* основного раствора помещают в мерную колбочку на 100 *мл*, подкисляют 0,5 *мл* децинормального раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой; 1 *мл* этого раствора содержит 0,005 *мг* Al. Подкисление слабого раствора алюминия производят для предотвращения уменьшения концентрации Al-иона, наблюдаемого при хранении разбавленных растворов солей алюминия в стеклянной посуде.

3.176. При определении 50 *мл* испытуемой воды помещают в несслеровский цилиндр емкостью 50 *мл*, прибавляют 1 *мл* раствора углекислого аммония и 1 *мл* раствора гематоксилина, перемешивают двукратным перевертыванием цилиндра и оставляют стоять 15 *мин* для развития максимума окраски; затем подкисляют 1 *мл* уксусной кислоты и сравнивают окраску с окраской цветовой шкалы, приготовленной тем же путем из стан-

дартного раствора алюминия в интервале от 0 до 1,0 *мг/л*. При содержании Al менее 0,15 *мг/л* сравнивают окраску смотря сверху вниз, при больших количествах — сбоку.

3.177. Для новых растворов углекислого аммония и уксусной кислоты необходимо опытным путем установить количество кислоты, необходимое для получения pH = =4,5.

Как указывалось, при хранении слабых растворов сернокислого алюминия в стеклянной посуде следует считаться с возможным уменьшением концентрации Al-иона. Величина потери зависит от времени хранения сорта стекла и связана с выщелачиванием последнего. Поэтому не следует делать большого интервала между взятием пробы и определением в ней остаточного алюминия.

3.178. Для определения остаточного алюминия в воде с алюминоном необходимы следующие реактивы:

1) буферная смесь. 3 *г* или 2,85 *мл* ледяной уксусной кислоты и 12,15 *г* уксуснокислого натрия растворяют в 1 *л* дистиллированной воды;

2) 0,1%-ный раствор алюминона, выдержанный не менее суток в темном месте.

3.179. При определении к 25 *мл* испытуемой воды приливают 25 *мл* буферной смеси и 1 *мл* 0,1%-ного раствора алюминона. Перемешивают и ставят на 5 *мин* на водяную баню при 60—70° С для развития максимальной окраски. Охладив, определяют оптическую плотность растворов на приборе ФЭК-М. Полученную оптическую плотность переводят в миллиграмм на литр Al по градуировочной кривой. Контрольная проба готовится на испытуемой воде с буферной смесью.

3.180. При построении градуировочной кривой пользуются стандартным раствором алюминия, 1 *мл* которого содержит 0,05 *мг* Al. Для этого готовят ряд эталонных растворов следующим образом: в мерные колбы на 50 *мл* вносят по 25 *мл* буферного раствора, прибавляют последовательно от 0,1 до 1,0 *мл* стандартного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Полученные растворы содержат соответственно от 0,1 до 1 *мг/л* Al. Затем в пробы вносят по 1 *мл* алюминона, нагревают при 60—70°С, охлаждают и определяют оптическую плотность растворов. Строят кривую, нанося на ординату величины оптической плотности, а на абсциссу — концентрации Al в *мг/л*.

Остаточный полиакриламид (ПАА)

3.181. Колориметрический метод определения остаточного полиакриламида в воде основан на гидролизе полиакриламида щелочью и определении азота аммиака реактивом Несслера. При анализе аммиачного полиакриламида предварительно должен быть удален аммиак, введенный с сульфатом аммония. Удаление аммиака достигается отгонкой с буферным раствором при pH = =7,4 или пропусканием раствора через колонку.

3.182. При анализе используются следующие реактивы:

1) безаммиачная вода, получаемая пропусканием дистиллированной воды через Н-катионит и служащая для приготовления реактивов и споласкивания посуды. Разбавление анализируемых проб производится также безаммиачной водой;

2) стандартный раствор хлористого аммония 3,818 *г* NH_4Cl на 1 *л* воды;

3) рабочий раствор хлористого аммония, содержащий 0,01 *мг* в 1 *мл* азота аммиака, приготовляют разведением 10 *мл* стандартного раствора водой до 1 *л*;

4) реактив Несслера. Для приготовления реактива в фарфоровой ступке растирают 10 *г* йодной ртути с небольшим количеством дистиллированной воды, смывают полученную кашицу в мерную колбу на 100 *мл*, прибавляют 5 *г* йодистого калия и охлаждают раствор щелочи, содержащий 20 *г* едкого кали в 50 *мл* дистиллированной воды. Смешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор отстаивают в течение трех суток, затем осторожно сливают с осадка и хранят в темном месте в склянке оранжевого стекла;

5) раствор серной кислоты, 0,1 н.;

6) раствор щелочи, 33- и 16,5%-ный.

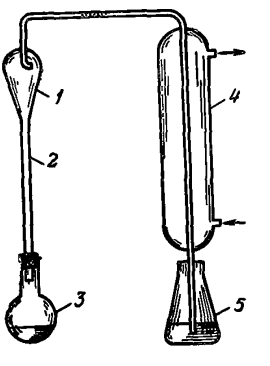


Рис. 18. Прибор для гидролиза полиакриламида и отгонка аммиака

1 — каплеуловитель, *2* — обратный воздушный холодильник, *3* — круглодонная колба на 250 мл; *4* — холодильник Либика, *5* — коническая колба на 100 *мл*

3.183. Анализ известкового полиакриламида производят следующим образом.

1) Собирают прибор (рис. 18) и пропаривают его безаммиачной водой.

2. Заполняют холодильник водой.

3. В коническую колбу на 100 *мл* (приемник) наливают 50 *мл* безаммиачной воды и добавляют 5—6 капель 0,1 н. раствора серной кислоты.

4. Трубка холодильника должна быть опущена в воду, находящуюся в приемнике.

5. В круглодонную колбу наливают 50 *мл* исследуемой воды и 30 *мл* 33%-ного раствора щелочи. Общий объем смеси должен равняться 80 *мл*.

6. Содержимое колбы нагревают при 100°С в течение 35—40 *мин*.

7. По окончании отгонки количество оставшейся в круглодонной колбе жидкости должно составлять 20—25 *мл*.

8. За 1 *мин* до конца отгонки отсоединяют приемник и прекращают нагревание.

9. Измеряют объем жидкости в приемнике.

10. Пользуясь фотоэлектроколориметром, отградуированным для определения азота аммиака, колориметром Дюбоска, цилиндрами Генри или набором пробирок, определяют содержание аммиака в отгоне.

11. Для введения поправки на аммиак, содержащийся в воде и реактивах, в той же последовательности проводят контрольное определение с пробой исследуемой воды, отобранной до введения в нее полиакриламида.

Расчет концентрации ПАА C в *мг/л* производится по формуле

$$C = \frac{5{,}06}{X}\left(\frac{a\,d_1}{V} - \frac{b\,d_2}{V}\right)\frac{1000}{V},$$

где d_1 и d_2 — соответственно объемы воды в приемнике в исследуемой и контрольной пробах, *мл*;

a — содержание азота аммиака в исследуемой пробе, *мг*;

b — содержание азота аммиака в контрольной пробе, *мг*;

V — объем воды, взятой для анализа, *мл*;

5,06 — коэффициент пересчета азота аммиака на полиакриламид;

X — коэффициент, учитывающий долю негидролизованных амидных групп в полимере.

Для полиакриламида марки ПАА коэффициент X принимается равным 0,88.

Все определения повторяют два раза.

3.184. Анализ аммонийного полиакриламида производится следующим образом:

А. Отгонка с буфером.

1—4. Выполняются так же, как при анализе ПАА.

5. В круглодонную колбу наливают 50 *мл* исследуемой и 0,5 *мл* фосфатной буферной смеси.

6. Содержимое колбы нагревают до 100°С и отгоняют в приемник около 20 *мл* воды.

7. Отсоединяют приемник, прекращают нагревание и после охлаждения круглодонной колбы вводят в нее 60 *мл* 16,5%-ной щелочи. Общий объем смеси должен равняться 80 *мл*.

8. Устанавливают новый приемник с подкисленной безаммиачной водой.

9. Дальнейший анализ и расчет концентрации полиакриламида производят так, как указано в пп. 6—11 анализа ПАА.

При вычислении концентрации полиакриламида коэффициент X принимается равным 0,75.

Б. Удаление минерального аммиака пропусканием через ионитовую колонку.

Испытуемую воду пропускают через Н-катионированную колонку. Анализ фильтрата проводится так же, как и при анализе известкового полиакриламида.

3.185. Фильтрационный метод. Растворенные в воде молекулы полиакриламида повышают вязкость воды и, задерживаясь фильтрующим материалом, увеличивают его сопротивление. В результате фильтрация воды, содержащей ПАА, происходит более медленно. Фильтрация производится через мембранные фильтры № 3 при остаточном давлении 560 *мм рт. ст.*

Для определения при помощи водоструйного насоса в ресивере и приемном цилиндре создают вакуум — около 200 *мм рт. ст.* (560 *мм* остаточного давления). В фильтровальный столик закладывают блестящей поверхностью вверх мембранный фильтр.

Определяют время фильтрации 50 *мл* контрольной пробы воды. Затем с тем же фильтром при тех же условиях определяют время фильтрации пробы испытуемой воды.

Определения повторяют с несколькими фильтрами. Вычисляют среднее фильтрационное отношение Φ:

$$\Phi = \frac{t_1}{t_2},$$

где t_1 — время фильтрации контрольной пробы, *мин*;

t_2 — время фильтрации испытуемой воды, *мин*.

Пользуясь калибровочным графиком, по величине фильтрационного отношения определяют концентрацию полимера.

Для проверки калибровочного графика приготовляют растворы с известным содержанием ПАА в контрольной воде и определяют значения фильтрационного отношения.

Контрольная вода готовится из воды, отобранной на сооружениях до введения полиакриламида. Содержащиеся в воде взвешенные вещества удаляются фильтрованием через мембранные фильтры.

Взвесь в испытуемой воде удаляют центрифугированием в течение 5—10 *мин* при скорости 4000—5000 *об/мин*. Контроль за полнотой удаления взвешенных веществ осуществляется на ФЭКе с красным светофильтром.

Область применения методов. Колориметрический метод применим для определения как растворенного, так и связанного в хлопья полиакриламида в пределах выше 0,5 *мг/л*, фильтрационный — для определения растворенного полиакриламида в пределах до 0,5 *мг/л*.

Сероводород

3.186. Сероводород в воде легко обнаруживается по запаху, определять его следует непосредственно из бутыли на месте или быстро при доставке пробы в лабораторию.

Для качественного определения в бутыль, наполненную на $^3/_4$ исследуемой водой, между пробкой и горлышком зажимают полоску свинцовой бумажки, смоченную дистиллированной водой. Потемнение бумажки указывает на присутствие свободного сероводорода. При отрицательной реакции воду следует подкислять. Потемнение бумажки при подкислении воды указывает на присутствие связанного сероводорода. Свинцовая бумажка готовится путем смачивания фильтровальной бумаги 5%-ным раствором уксуснокислого свинца, слабо подкисленного уксусной кислотой. После подсушки бумага разрезается

на узкие полоски и хранится в банке с притертой или резиновой пробкой.

3.187. Количественное определение сероводорода и его солей в воде основано на образовании сульфида кадмия, нерастворимого в виде. Осадок сульфида кадмия растворяют в титрованном растворе йода, избыток которого оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

При анализе используются следующие реактивы:

1) кадмий уксуснокислый, 5%-ный раствор. 5 *г* уксуснокислого кадмия, 30 *г* ледяной уксусной кислоты разводят дистиллированной водой до 100 *мл;*

2) фосфорная кислота, 25%-ная;

3) йод 0,1 н. раствор;

4) тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор;

5) крахмал, 0,5%-ный раствор.

3.188. При определении пробу на сероводород берут в склянку объемом 250—300 *мл* с притертой пробкой, соблюдая те же предосторожности, что и при растворенном кислороде. Сероводород осаждается сразу же по взятии пробы на месте. Для этого пипеткой (желательно с длинным носиком) вносят, погружая конец пипетки почти до дна, 3 *мл* раствора уксуснокислого кадмия и, закрыв склянку пробкой, осторожно перемешивают. После осаждения сульфида кадмия (не ранее чем через 5 *ч*) осадок отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в склянку, где производилось осаждение, приливают в нее 50 *мл* 0,01 н. раствора йода, подкисляют 20 *мл* фосфорной кислоты, фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток йода 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Содержание сероводорода X в *мл/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{(aK_1 - bK_2)\,0{,}17 \cdot 1000}{V_1 - V_2},$$

где a — количество прибавленного раствора йода, *мл*;

K_1 — поправочный коэффициент 0,01 н. раствора йода;

b — количество раствора тиосульфата натрия, пошедшего на обратное титрование, *мл;*

K_2 — поправочный коэффициент 0,01 н. раствора тиосульфата натрия;

0,17 — количество сероводорода, соответствующее 1 *мл* 0,01 н. раствора йода, *мг;*

V_1 — объем склянки, в которой осаждался сероводород, *мл*;

V_2 — количество прибавленного раствора уксуснокислого кадмия, *мл*.

Фенол

3.189. Для санитарной практики наибольшее значение имеют летучие фенолы, образующие при хлорировании воды в очень низких концентрациях хлорфенольные запахи.

Для определения летучих фенолов предложен ряд колориметрических методов: с диазотированной сульфаниловой кислотой, с диазотированным паранитроанилином, с 4-аминоантипирином, с пирамидоном.

По последним литературным данным, наиболее специфичным и чувствительным реактивом на фенолы является 4-аминоантипирин (4-ААП).

Ниже приводится изложение методов 4-ААП с диазотированной сульфаниловой кислотой и с пирамидоном.

Качественное определение низких концентраций фенолов основано на образовании хлорфенольного запаха при хлорировании воды.

Консервация проб. Так как фенол в очень слабых растворах при стоянии быстро разлагается, пробы должны поступать на анализ не позже 4 *ч* после взятия. Если к анализу приступают позже 4 *ч*, то взятую пробу воды необходимо консервировать путем прибавления 5 *г* едкого натра на 1 *л* образца. Образующийся фенолят натрия может храниться более длительный срок.

3.190. Определение фенола с 4-аминоантипирином (4-ААП) основано на образовании окрашенных соединений фенола и его производных с 4-аминоантипирином в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде. Метод изложен с использованием в основном модификации, разработанной в гидрохимическом институте АН СССР.

Для анализа применяются следующие реактивы:

1) раствор 4-аминоантипирина. 1 *г* 4-ААП растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 500 *мл*. Раствор устойчив до 10 дней;

2) раствор феррицианида калия. 8 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 100 *мл*. Раствор устойчив до 10 дней;

3) буферная смесь, pH=9,8. 20 *г* NH_4Cl в 100 *мл* 25%-ного аммиака;

4) экстракционная смесь. Смесь 100 *мл* хлороформа и 200 *мл* изоамилового спирта;

5) 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 *л;*

6) серная кислота H_2SO_4 1 : 3;

7) стандартные растворы фенола:

а) основной стандартный раствор фенола. 1 *г* чистого фенола растворяют в 1 *л* дистиллированной воды. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* фенола.

Точное содержание фенола проверяется бромид-броматным методом. Для этого берут 2,784 *г* чистого сухого бромата калия ($KBrO_3$) и 10 *г* бромида калия (KBr), растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до 1 *л*. Берут 10 *мл* раствора фенола (что отвечает примерно содержанию 10 *мг* фенола), прибавляют 25 *мл* бромид-броматного раствора и смесь хорошо встряхивают, прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 3), взбалтывают, после 15 *мин* добавляют 1 *г* йодистого калия и через 5 *мин* титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (медленно с сильным помешиванием пробы) в присутствии крахмала. Параллельно готовят контрольный опыт (без фенола). Для этого в такую же колбу наливают дистиллированную воду и в том же объеме, в каком был взят для титрования основной стандартный раствор фенола, добавляют такое же количество бромид-броматного раствора и серной кислоты, затем взбалтывают. После 15 *мин* добавляют 1 *г* сухого йодида калия и через 5 *мин* титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Содержание фенола X в *мг/мл* основного стандартного раствора определяют по формуле

$$X = \frac{(б - а)\, K \cdot 1{,}567}{V},$$

где $а$ — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы (без фенола), *мл*;

$б$ — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование пробы с основным стандартным раствором фенола, *мл;*

K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

1,567 — количество фенола, эквивалентное 1 *мл* 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, *мг*;

V — объем основного стандартного раствора фенола, взятого для титрования, *мл;*

б) первый рабочий стандартный раствор фенола (0,01 *мг* фенола). Берут такое количество основного стандартного раствора фенола, которое содержит точно 10 *мг* фенола, и разбавляют до 1 *л* дистиллированной водой. Раствор готовят в день анализа;

в) второй рабочий стандартный раствор фенола (0,001 *мг* фенола в 1 *мл*). 50 *мл* первого рабочего стандартного раствора фенола разбавляют дистиллированной водой до 500 *мл*. Раствор готовят перед употреблением.

3.191. Количественному определению фенолов должна предшествовать их отгонка из анализируемой пробы с целью выделения только летучих с водяным паром фенолов и исключение мешающего влияния других соединений.

Объем пробы для отгона выбирают следующим образом.

Ожидаемая концентрация фенолов, *мг/л*	Объем пробы взятой для отгона, *мл*
0,001—0,005	1000
0,005—0,05	500
0,05 —0,10	300
0,25 —0,50	100

Отгон производят в перегонном приборе, состоящем из стеклянной колбы и холодильника Либиха. Для равномерного кипения в пробу добавляют капилляры. Для связывания сульфидных соединений прибавляют раствор сульфата меди по 1 *мл* на каждые 100 *мл* пробы. Помимо этого, добавляют серную кислоту по 1 *мл* на каждые 100 *мл*. При объемах пробы 1000, 500, 300 *мл* отгоняют соответственно 800, 400 и 250 *мл;* полученный отгон доводят дистиллированной водой до исходных объемов. В случае 100 *мл* пробу перед отгоном разбавляют до 250 *мл* и отгоняют 200 *мл*.

Если неизвестно примерное содержание фенолов, то его устанавливают предварительным приближенно-количественным определением: к 500 *мл* пробы прибавляют 5 *мл* раствора сульфата меди и 5 *мл* серной кислоты. Смесь помещают в перегонный прибор и отгоняют 400 *мл*. Затем объем отгона доводят дистиллированной водой до 500 *мл*. 100 *мл* отгона переносят в делительную воронку на 250 *мл,* добавляют 0,5 *мл* буферного раство-

ра, 1,0 *мл* раствора 4-ААП и 1,0 *мл* раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, перемешивая пробу после каждого добавления.

Аналогично готовят раствор с нулевым содержанием фенола в том же объеме (100 *мл*). Так же готовят шкалу из стандартных растворов фенола.

Через 15 *мин* после прибавления всех реактивов в делительные воронки вносят по 8 *мл* экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 *мин*. По окраске нижнего слоя оценивают примерное содержание фенола в воде.

3.192. Если при приближенно-количественном определении в 100 *мл* отгона обнаружен фенол, то точное количественное определение можно сделать из того же отгона, взяв для этого объем 100 *мл* или более. Если же при приближенно-количественном определении в 100 *мл* отгона фенол не обнаружен, то для точного количественного определения следует взять весь оставшийся объем отгона, не менее 300 *мл*. Если и в этом объеме отгона фенол не найден, тогда определение повторить, взяв для отгона 1000 *мл* испытуемой воды и для количественного определения весь объем отгона. При количественном определении фенолов порядок прибавления реактивов и все операции проводятся так же, как и при приближенно-количественном определении.

В отличие от приближенного количественного определения окрашенный слой экстракта отделяют, профильтровывают через бумажный фильтр для удаления эмульсии и повышения устойчивости окраски во времени (окраска экстрактов, отделенных от водного раствора, устойчива в течение 4—5 *ч*). Сравнение окрашенных экстрактов пробы и стандартных растворов проводят визуально или с использованием фотоколориметра. Шкалу стандартов готовят исходя из приближенно-количественного определения. В каждый образец стандартной шкалы вносится рабочий стандартный раствор фенола, затем разбавляется дистиллированной водой. Объем каждого из стандартных растворов должен быть одинаков с объемом отгона исследуемой пробы, взятым для определения. Соответственно к объему добавляются все реактивы и ведется вся дальнейшая обработка стандартных растворов так же, как и отгона исследуемой пробы.

Расчет содержания фенолов *X в мг/л* производят по формуле

$$X = \frac{\Pi V_2 \cdot 1000}{V_1 V_3},$$

где $П$ — содержание фенола в стандартном растворе, окраска которого подошла к окраске пробы, *мг;*

V_1 — объем отгона, взятый для определения, *мл;*

V_2 — весь объем отгона, *мл*;

V_3 — объем исследуемой воды, взятый для отгона, *мл*.

При фотоколориметрическом определении фенолов величину оптической плотности окрашенных экстрактов исследуемых образцов с нулевым содержанием фенола и стандартных образцов определяют с синим светофильтром в кювете толщиной исследуемого слоя 10 *мм*. Искомую концентрацию фенола в исследуемых образцах рассчитывают по калибровочной кривой, построенной по оптическим плотностям в стандартных образцах.

Метод дает возможность определить летучие фенолы с 4-ААП в широких границах концентраций, начиная с 0,001 *мг/л* с погрешностью не ниже 10%. По нашим данным, при использовании в качестве экстракционной жидкости хлороформ вместо смеси хлороформа и изоамилового спирта чувствительность метода с 4-ААП составляет 0,002 *мг/л*.

При исследовании загрязненных вод при высоком содержании фенолов определение может быть закончено в водном растворе без извлечения окрашенного соединения как в пробах, так и в стандартных растворах.

Если вода загрязнена нефтепродуктами, то их предварительно удаляют хлороформом из сильно подщелоченной воды. После отделения слоя хлороформа воду нагревают на водяной бане, пока весь хлороформ не удалится, охлаждают, подкисляют, добавляют раствор медного купороса и отгоняют фенол, как указано выше.

3.193. Фенол можно определять с пирамидоном. Пирамидон — диметиламиноантипирин, как и 4-аминоантипирин, дает окрашенное соединение с фенолом и его производными в щелочной среде в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$. Метод разработан в Гидрохимическом институте АН СССР.

В анализе применяются следующие реактивы:

(все реактивы готовятся на дистиллированной воде, не содержащей фенола и свободного хлора).

1) спиртовой раствор пирамидона. 7 *г* пирамидона растворяют в этиловом спирте и доводят объем до 100 *мл*.

Раствор годен к употреблению в течение одного месяца. Следует пользоваться порошкообразным пирамидоном;

2) раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. 150 *г* х. ч. $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 500 *мл*. Раствор годен к употреблению в течение месяца;

3) буферная смесь, pH=8,7·50 *г* х. ч. NH_4Cl растворяют в 900 *мл* дистиллированной воды, прибавляют 4,0 *мл* концентрированного аммиака и объем доводят дистиллированной водой до 1 *л*;

4) экстракционная смесь. 100 *мл* хлороформа смешивают с 200 *мл* изоамилового спирта;

5) раствор сульфата меди. 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 *л*;

6) серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84);

7) стандартные растворы фенола (см. определение фенолов с 4-ААП).

3.194. Количественному определению фенолов предшествует их отгонка из анализируемой пробы. Подбор объема пробы для отгона, а также условия отгона те же, что и при определении фенолов с 4-ААП.

При неизвестном содержании фенолов производят приближенно-количественное определение, используя для отгона 500 *мл* исследуемой воды. Отгоняют (условия отгона см. определение фенолов с 4-ААП) 400 *мл*, доводят отгон дистиллированной водой до 500 *мл*. 100 *мл* отгона переносят в делительную воронку на 250 *мл*, добавляют 3 *мл* буферного раствора и содержимое перемешивают. Затем прибавляют 0,5 *мл* раствора пирамидона и 5 *мл* раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и вновь перемешивают. Аналогично готовят раствор с нулевым содержанием фенолов (в объеме 100 *мл*) на той же дистиллированной воде, которая применялась для разбавления отгона, и с тем же количеством реактивов. Также готовят шкалу из стандартных растворов фенолов. Через 30 *мин* после прибавления реактивов в делительные воронки вносят 8 *мл* экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 *мин*.

По окраске нижнего слоя оценивают примерное содержание фенола в воде.

Количественное определение фенолов производят исходя из приближенного определения из того же отгона или отгон повторяют из большего объема испытуемой воды (см. определение с 4-ААП).

В зависимости от объема отгона, взятого для анализа, применяют количества реактивов, приведенные в табл 23.

Таблица 23

Объем отгона	Буферный раствор, *мл*	Раствор пирамидона, *мл*	Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, *мл*	Экстракционная смесь, *мл*
100	3,0	0,5	5,0	8,0
300	10,0	0,7	7,0	15,0
500	15,0	1,0	10,0	20,0
1000	20,0	1,0	10,0	25,0

Дальнейшую обработку отгона и стандартов, сравнение окрашенных экстрактов, а также и расчет результатов ведут так, как описано при определении фенолов с 4-ААП.

При фотометрическом определении искомую концентрацию рассчитывают по калибровочной кривой, построенной по оптическим плотностям экстрактов стандартных образцов.

При применении пирамидона в качестве реактива калибровочная кривая «устойчива» в течение длительного времени. Поэтому обычно делают один образец шкалы стандартных растворов и, убедившись, что величина оптической плотности экстракта образца остается неизменной, пользуются для расчета ранее построенной калибровочной кривой. При использовании новых растворов пирамидона и $K_3[Fe(CN)_6]$, как правило, следует строить новую калибровочную кривую.

3.195. Фенол можно определить с диазотированной сульфаниловой кислотой.

С диазотированной сульфаниловой кислотой фенолы образуют соединения, окрашенные в различные оттенки желтого цвета.

В анализе применяются следующие реактивы:

1) раствор едкого натра. 10 *г* NaOH растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 100 *мл*;

2) раствор сульфата меди. Растворяют 10 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в дистиллированной воде и разбавляют до 100 *мл;*

3) фосфорная кислота. Разбавляют 10 *мл* 85%-ной H_3PO_4 до 100 *мл* дистиллированной водой;

4) серная кислота (уд. в. 1,84);

5) раствор сульфаниловой кислоты. 1,91 *г* х. ч. сульфаниловой кислоты растворяют в 250 *мл* дистиллированной воды;

6) раствор нитрита натрия. 1,2 *г* х. ч. $NaNO_2$ растворяют в 250 *мл* дистиллированной воды;

7) диазотированная сульфаниловая кислота готовится следующим образом: 5 объемов раствора сульфаниловой кислоты смешивают при охлаждении (склянка, в которой производят диазотирование, помещается в сосуд со льдом) с одним объемом серной кислоты (1:3) и с пятью объемами раствора нитрита натрия. Последний раствор прибавляют постепенно, вращая при этом склянку. Готовую смесь оставляют стоять на холоде в течение получаса;

8) стандартные растворы фенола (см. определение фенолов с 4-ААП).

3.196. При концентрации фенола в воде 0,005—0,1 *мг/л* для отгона берут 800 *мл*, подкисляют серной кислотой, добавляют капилляры для равномерности кипения и отгоняют со скоростью 8—10 *мл/мин* четыре порции по 100 *мл* в мерные широкогорлые колбочки на 100 *мл* (те же, что применяются при отгоне азота аммиака из воды). Готовят стандартную шкалу, прибавляя в такие же колбочки 0; 1,0; 2,0. , 10,0 *мл* рабочего стандартного раствора фенола и доводят до 100 *мл* дистиллированной водой. Таким образом получают шкалу стандартов с содержанием 0; 0,001; 0,002, ., 0,01 *мг* фенола в пробе.

В испытуемые и стандартные растворы добавляют по 2,5 *мл* диазотированной сульфаниловой кислоты, перемешивают, добавляют по 2,5 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, вновь перемешивают и оставляют стоять на 30 *мин* (при очень низких концентрациях на 60 *мин*), после чего ведут сравнение окрасок.

При отгоне 400 *мл* из 800 *мл* воды отгоняется 76% фенолов. Поэтому, определив по стандартам содержание фенолов в каждой из четырех порций отгона, вычисляют содержание фенолов в воде X в *мг/л* по следующей формуле:

$$X = \frac{(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)\,100 \cdot 1000}{76\ 800},$$

где a_1, a_2, a_3, a_4 — количество фенолов, найденное в каждой из отогнанных порций, *мг*.

Пример. Сравнение ведется в цилиндрах Несслера (методом стандартных шкал). Окраска первой порции отгона a_1 подошла под стандарт 0,01 *мг*, вторая a_2—под

стандарт 0,005 *мг*, a_3—под стандарт 0,001 *мг*, в четвертой пробе a_4 окраски нет, тогда содержание фенолов в испытуемой воде в миллиграммах на литр составит:

$$\frac{(0{,}01 + 0{,}005 + 0{,}001)\ 100 \cdot 1000}{76\ 800} = 0{,}026.$$

Если концентрация фенолов в воде ниже 0,005 *мг/л*, то фенолы в воде (перед отгоном) концентрируют. Берут такой объем исследуемой воды, который предположительно содержит 0,005 *мг* фенолов, подщелачивают 5 *мл* 50%-ного раствора едкого натра и кипятят до объема несколько менее 800 *мл*, подкисляют и далее определение делают, как указано выше. При вычислении учитывают первоначально взятый объем испытуемой воды. При содержании фенолов выше 0,1 *мг/л* берут для отгона 500 *мл* воды, подкисляют, отгоняют 400 *мл* воды и доводят объем до 500 *мл* дистиллированной водой. Для определения берут в мерную колбу на 100 *мл* часть отгона, доводят объем (если взято менее 100 *мл*) до метки дистиллированной водой и далее определяют фенол, как указано выше.

Вычисление содержания фенолов X в *мг/л* в этом случае производят по формуле

$$X = \frac{a\ 500\ 1000}{V\ 500},$$

где a — количество фенолов, найденное в объеме отгона, взятого для определения, *мг*;

V — объем отгона, взятый для определения, *мл*.

Озон

3.197. Озон, взаимодействуя с нейтральным раствором йодистого калия, выделяет свободный йод по реакции

$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + J_2.$$

После подкисления титрометрически определяют количество выделившегося йода. Свободный йод с крахмалом дает синюю окраску.

В анализе используются следующие реактивы:

1) йодистый калий, 10%-ный раствор;
2) серная кислота, разбавленная 1:4 (по объему);
3) раствор тиосульфата натрия, 0,01 н.;
4) раствор крахмала, 0,5%-ный раствор.

3.198. Для определения в колбу для титрования с притертой пробкой непосредственно перед определением наливают 10 *мл* 10%-ного раствора йодистого калия и 10 *мл* серной кислоты 1:4, добавляют 500 *мл* исследуемой воды и немедленно оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия выделившийся йод.

Содержание озона в воде X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{n \cdot 0{,}24 \cdot 100}{500},$$

где n — количество 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, *мл*.

Полуторные окислы

3.199. Метод основан на обработке воды небольшим избытком аммиака. При этом осаждаются водные окислы железа (трехвалентного) и алюминия. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают сумму окислов (Fe_2O_3 и Al_2O_3).

При определении используются следующие реактивы:

1) соляная кислота (уд. в. 1,19);
2) азотная кислота (уд. в. 1,4);
3) аммиак, 10%-ный раствор;
4) метиловый красный, 0,2%-ный спиртовой раствор;
5) хлористый аммоний, 2%-ный раствор.

3.200. Для определения берут 500—1000 *мл* натуральной или фильтрованной воды (при наличии мути). Прибавляют 2—4 *мл* крепкой соляной кислоты и упаривают до объема около 200 *мл*. Нагревают до кипения и окисляют железо, при помешивании добавляют по каплям азотную кислоту. Упаривают до объема 150 *мл* и осторожно добавляют аммиак в незначительном избытке, кипятят раствор 1—2 *мин* и фильтруют. Следует избегать большого избытка аммиака, поэтому рекомендуется прибавлять его в присутствии индикатора метилового красного до перехода окраски из красной в желтую. Растворяют осадок в фильтре в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, осаждают аммиаком из объема 25 *мл* в тех же условиях, фильтруют и промывают горячим раствором хлористого аммония, предварительно нейтрализованного аммиаком по метиловому красному. Если осадок небольшой, то вторичное осажде-

ние может быть опущено. Осадок прокаливают и взвешивают в виде суммы окисей железа и алюминия. Количество полуторных окислов X в *мг/л* вычисляют по формуле

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

где a — найденная масса суммы окислов, *мг*;

V — объем воды, взятой для определения, *мл*.

Если требуется определить алюминий, то из полученной суммы окислов вычисляют вес окиси железа, который получают перечислением результатов, полученных при колориметрическом определении железа в фильтрованной (при наличии мути) воде. Для выражения результатов в пересчете на алюминии полученный вес окиси алюминия следует умножить на 0,5291. Если в воде предварительно определялась весовым способом кремневая кислота, то для осаждения суммы окисей алюминия и железа применяется фильтрат после отделения кремнекислоты. При определении суммы окислов железа и алюминия весовым методом, а также при колориметрическом определении железа из фильтрованной воды следует применять фильтровальную бумагу, предварительно промытую соляной кислотой и затем водой для освобождения ее от следов железа.

Нефтепродукты

3.201. Наличие нефти и нефтепродуктов в воде оказывает влияние на запах воды. Запах должен определяться с возможной тщательностью аналитиками лаборатории по описанному в данном руководстве методу, с количественной оценкой интенсивности запаха методом разбавления до пороговой концентрации.

Для количественного определения нефти и нефтепродуктов в воде применяется весовой метод Метод сводится к определению в воде экстрагированных нефтепродуктов.

При весовом методе растворенные и эмульгированные нефти и нефтепродукты экстрагируют из воды эфиром, эфир отгоняют и остаток взвешивают. Вместе с нефтью и нефтепродуктами растворяются и другие органические вещества, присутствующие в воде. Растворитель, который избирательно растворял бы нефть и нефтепродукты, неизвестен. При загрязнении воды водоема

сточными водами предприятий нефтяной промышленности эфирорастворимые вещества в воде в основном могут быть отнесены к нефти и нефтепродуктам.

Из открытых водоемов пробу воды для количественного определения нефти берут обычным способом в бутыль, которая не должна наполняться доверху. При составлении средней пробы каждая взятая проба хорошо взбалтывается и сейчас же переливается в бутыль для средней пробы. При исследовании разовых проб определение нефти рекомендуется делать из всего взятого объема воды. Объем взятой пробы отмечается на бутыли карандашом по стеклу.

3.202. Для определения готовятся следующие реактивы:

1) серный эфир, обезвоженный сульфатом натрия и перегнанный на водяной бане (температура 40—60° С), остаток при перегонке, примерно около 10% взятого объема, отбрасывается;

2) сульфат натрия. Соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ сушится при температуре около 100° С в сушильном шкафу в фарфоровой чашке;

3) хлористый натрий (х. ч.).

3.203. При определении пробу воды в объеме 500—1000 *мл* (в зависимости от содержания нефти) помещают в большую делительную воронку и насыщают хлористым натрием, ополаскивают склянку из-под пробы 25 *мл* эфира и вливают его в делительную воронку. Пробы воды с эфиром сильно встряхивают в течение 2 *мин*, изредка открывая воронку, чтобы выпустить из нее пары эфира; дают отстояться до разделения слоев. Эту операцию повторяют три раза. После разделения слоев объединяют все порции эфира. После удаления последней порции эфира большую делительную воронку промывают 10 *мл* эфира и присоединяют его к общей порции Собранные эфирные вытяжки промывают три раза дистиллированной водой, насыщенной эфиром (10 *мл* эфира на 100 *мл* воды), порциями по 20—25 *мл* путем плавного перевертывания воронки (не встряхивая). Эфир тщательно отделяют от воды и переносят в сухую колбочку, добавляют немного сульфата натрия (1—2 *г*) и оставляют стоять не менее 5 *ч*. Высушенную пробу фильтруют в сухую колбочку через маленький фильтр, предварительно промытый сухим эфиром. По окончании фильт-

рования колбочку, в которой была вытяжка, промывают сухим эфиром, пропуская его также через фильтр.

Вытяжку переносят во взвешенную колбочку и отгоняют растворитель на водяной бане при температуре воды 45—50° С. После отгона растворителя остатки его удаляют продувкой воздуха при помощи резиновой груши. На конец резиновой трубки надевают стеклянную трубку, которую при продувке держат на весу, не касаясь стенок колбочки, и делают 4—5 легких нажимов баллона. После этого колбочку ставят на 30 *мин* в эксикатор и взвешивают. При отсутствии эфира можно пользоваться в качестве растворителя хлороформом, предварительно перегнанным на водяной бане (температура 64—70° С).

При пользовании хлороформом в качестве растворителя вытяжка промывается три раза дистиллированной водой порциями по 20—25 *мл*, тщательно отделяется от воды и собирается в сухую делительную воронку, из которой далее фильтруется в сухую колбочку. Делительная воронка промывается 5 *мл* хлороформа, который пропускается через фильтр. Фильтр по окончании фильтрования не должен иметь пятен от воды. Если фильтр оказался смоченным попавшей в растворитель водой, пробу следует профильтровать еще раз. Далее пробу переносят во взвешенную колбочку, отгоняют растворитель и далее поступают, как указано выше.

Содержание нефти и нефтепродуктов X в *мг/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b)\,1000}{V},$$

где a — масса колбочки с извлеченными нефтепродуктами, *г*;

b — масса пустой колбочки, *г*;

V — объем воды, взятой для извлечения нефтепродуктов, *мл*.

Если извлечение нефти и нефтепродуктов в воде производится не в день отбора пробы, необходимо произвести консервацию воды путем добавления к ней 25 *мл* растворителя.

При количественном определении нефти и нефтепродуктов весовым методом необходимо сопоставление результатов определения их в воде водоема до и ниже спуска нефтесодержащих сточных вод.

Определение малых количеств нефти в воде весовым методом требует большого аналитического навыка.

Поверхностное загрязнение водоема нефтью количественно определить практически невозможно, вследствие неравномерности его распределения, поэтому его оценивают описательно.

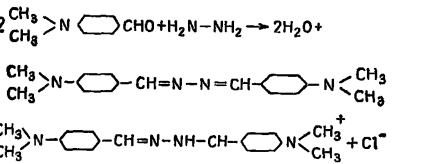
При наблюдениях отмечают направление и силу ветра (тихо, легкий ветер, заметный, сильный, очень сильный) и состояние водной поверхности (зеркальная рябь, зыбь, волнение, сильное волнение).

При обработке систематических наблюдений необходимо иметь в виду, что незначительное загрязнение поверхности водоема нефтью незаметно уже при слабом волнении воды.

Гидразин

3.204. Содержание гидразина определяют при гидразинировании питательной воды. При налаженном и отрегулированном процессе надобность контроля содержания гидразина может возникать лишь при сомнениях в правильности работы дозаторов. Нередко возникают также опасения, не уносится ли гидразин с паром к промышленным потребителям, среди которых могут быть такие, где присутствие гидразина противопоказано. Известно, что N_2H_4 разлагается главным образом на аммиак и азот при нагревании его примерно до 300° С; однако прямая проверка его содержания в конденсате пара иногда считается необходимой.

Колориметрический способ определения концентрации гидразина основан на реакции его с парадиметиламинобензальдегидом (I), причем образуется соединение (II), которое после хиноидной перегруппировки под действием кислоты превращается в соединение (III), окрашивающее жидкость в оранжево-желтый цвет:



Интенсивность окраски в известных пределах пропорциональна концентрации гидразина. Окрашенное ве-

щество хорошо растворяется в бутиловом спирте (коэффициент распределения между спиртом и водой примерно равен 35).

Парадиметиламинобензальдегид является весьма реакционноспособным веществом; он дает окрашенные соединения с некоторыми окислителями, а также со многими органическими веществами, например с амино- и нитрофенолами, аминокислотами, парааминодиметиланилином, таннином, галловой кислотой, тиосоединениями, тиолами и т. д. Многие из этих соединений могут присутствовать в природных водах, в особенности в водах рек, загрязненных промышленными стоками. Попадая в паровые котлы, некоторые из этих веществ улетучиваются с водяным паром, вследствие чего конденсат пара с парадиметиламинобензальдегидом будет окрашиваться, как если бы в нем присутствовал гидразин

Следует отметить, что желтая окраска, по интенсивности которой судят о концентрации гидразина, присуща в большей или меньшей степени всем водам теплосилового хозяйства. Эта желтая окраска может быть обусловлена не только присутствием органических веществ, но и окислами железа Кроме того, воды теплосилового хозяйства редко бывают свободны от ничтожных количеств взвешенных веществ. Все эти причины вызывают некоторую оптическую плотность вод, которая при колориметрировании может быть ошибочно принята за показатель присутствия гидразина. Исходя из этих обстоятельств, предлагается способ определения содержания гидразина для вод, в которых могут присутствовать вещества, также дающие окрашенные соединения с парадиметиламинобензальдегидом. Метод приводится в двух вариантах, при содержаниях гидразина выше 5 *мкг/л* без экстрагирования и при меньших его концентрациях — с экстрагированием окрашенного комплекса бутиловым спиртом.

3.205. В анализе применяются следующие реактивы:

1) спиртовой 10%-ный раствор парадиметиламинобензальдегида. 5 *г* реактива растворяют в 50 *мл* этилового спирта-ректификата. Вполне чистый парадиметиламинобензальдегид имеет белый цвет; точка плавления его 74° С. Допустимо применять реактив, слегка окрашенный в желто-зеленый или серый цвет. Если реактив считают нужным очистить, то его подвергают перекрис-

таллизации. Для этого в круглодонной колбе емкостью 300—500 *мл* с обратным воздушным холодильником (диаметр трубки холодильника 10 *мм*, длина около метра) нагревают до кипения на водяной бане 20 *г* очищаемого парадиметиламинобензальдегида, растворенных в 70 *мл* этилового спирта-ректификата. Затем, открыв пробку, вводят в раствор 2—3 *г* активированного березового или костяного угля (жидкость при этом вскипает) и, вновь закрыв колбу пробкой с обратным воздушным холодильником, кипятят смесь 10—15 *мин* на водяной бане. Нагревание колбы регулируют, приподнимая ее из водяной бани таким образом, чтобы не происходило выбрасывания жидкости из трубки холодильника. Жидкость горячей отфильтровывают от частиц угля, применяя обогреваемую воронку с двойными стенками (воронку Бабо) и собирают фильтрат в чистую и сухую колбу. Охладив фильтрат до температуры около 0° С, выделяют кристаллы реактива и отсасывают их на фильтр в воронке Бюхнера. Влажные кристаллы взвешивают и помещают в предварительно вымытую и высушенную круглодонную колбу. Добавляют этиловый спирт-ректификат из расчета 7 *мл* на каждый грамм кристаллов, нагревают до 60—70°С (до растворения) и вводят активированный уголь в том же количестве, что и ранее. Жидкость кипятят 10—15 *мин* с обратным холодильником и фильтруют, собирая фильтрат в 1 *л* дистиллированной воды, нагретой до 70—75°С. Во время фильтрования воду следует перемешивать, после чего ее оставляют на ночь для выкристаллизовывания парадиметиламинобензальдегида. На следующий день отфильтровывают кристаллы реактива на фильтр в воронке Бюхнера.

Хранить реактив следует в хорошо закрывающейся банке в темном месте. Чистый парадиметиламинобензальдегид должен быть совершенно белым; кристаллы его пластинчатые с перламутровым блеском. Выход чистого вещества при таком способе очистки около 40%;

2) растворы соляной или серной кислоты и щелочи 2 н. концентрации;

3) раствор йода в йодистом калии 0,1 н. концентрации;

4) раствор тиосульфата натрия 0,1 н. концентрации;

5) кристаллический азид натрия NaN_3;

6) раствор крахмала 1%-ной концентрации;

7) бутиловый спирт;

8) раствор сульфита натрия приблизительно 0,1 н. концентрации.

Растворяют в мерной колбе емкостью 100 *мл* 0,63 *г* безводного Na_2SO_3 или 1,26 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, после чего дистиллированной водой объем раствора доводят до метки и перемешивают. Раствор сульфита неустойчив (постепенно окисляется кислородом воздуха), и готовить большие количества его не следует;

9) стандартный раствор гидразина, содержащий 1 *мг* N_2H_4 в 1 *л*. Сначала готовят запасной раствор, растворяя 0,4 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в 1 *л* дистиллированной воды. Установив титр этого раствора, разбавлением готовят стандартный раствор, содержащий в 1 *л* 1 *мг* N_2H_4. Перед каждым приготовлением стандартного раствора необходимо устанавливать концентрацию запасного раствора. Он должен содержать 0,1 *г* N_2H_4 в 1 *л*, т. е. быть 0,012 н., исходя из реакции

$$N_2H_4 + 2\,J_2 = 4\,HJ + N_2.$$

Для установки титра этого запасного раствора в две конические колбы емкостью 250—300 *мл* с пришлифованными стеклянными пробками вводят: в одну 100 *мл* дистиллированной воды, в другую 50 *мл* запасного раствора гидразина и 50 *мл* дистиллированной воды. Затем в обе колбы вводят по 2 *мл* 2 н. раствора NaOH и точно по 10 *мл* 0,1 н. раствора йода. Колбы закрывают пробками, хорошо перемешивают и спустя 2—3 *мин* вводят в них по 3—4 *мл* 2 н. соляной или серной кислоты. Избыток йода в каждой колбе оттитровывают 0,1 н. тиосульфатом.

Концентрацию гидразина в запасном растворе $(N_2H_4)_{з.р}$ в *мг/л* вычисляют по формуле

$$(N_2H_4)_{з.р} = \frac{(b_1 - b_2)\,K \cdot 0{,}8 \cdot 1000}{50},$$

где K — коэффициент децинормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия (для точного 0,1 н. раствора $K = 1{,}00$);

b_1 и b_2 — расходы 0,1 н. раствора тиосульфата на титрование йода в колбе с дистиллированной водой (контрольная проба) и с 50 *мл* запасного раствора, *мл*;

0,8 — десятая часть эквивалента гидразина в данной реакции.

Для приготовления стандартного раствора, содержащего 1 *мг/л*, отбирают 10 *мл* $(N_2H_4)_{з.р}$ запасного раство-

ра в мерную литровую колбу и доводят дистиллированной водой до метки.

Следует иметь в виду, что стандартный раствор гидразина пригоден лишь в день приготовления. Так как и запасной раствор постепенно «слабеет» вследствие окисления гидразина кислородом воздуха, то его концентрацию следует проверять каждый раз перед приготовлением стандартного раствора.

3.206. Метод определения гидразина состоит в отборе двух порций анализируемой воды и в разрушении гидразина йодом в одной из них, после чего в обе порции вводят парадиметиламинобензальдегид и соляную кислоту. В случае присутствия гидразина в анализируемой воде окраска той пробы, в которую йод не вводился, окажется ярче окраски пробы, обработанной йодом. Различие окрасок измеряют на фотоколориметре и рассчитывают содержание гидразина пользуясь расчетным графиком.

При обработке порции анализируемой воды йодом с целью разрушения гидразина необходимо иметь в виду, что при длительном воздействии йода, в особенности в слабощелочной среде, может образоваться йодноватистая, а затем и йодноватая кислота, окисляющие парадиметиламинобензальдегид с образованием окрашенных в желтый и коричневый цвет продуктов окисления. Вследствие этого вводить значительные количества йода, а особенно оставлять пробу, содержащую йод, на продолжительное время, не следует. Количество йода должно быть только достаточным для создания четкой буровато-желтой окраски жидкости, а продолжительность воздействия не должна превышать 1—2 *мин*. Кроме того, жидкость, подвергающаяся обработке, не должна быть сильно щелочной, так как в щелочной среде равновесие сдвинуто вправо.

$$J_2 + H_2O = HJ + HJO$$

Избыток йода через 1—2 *мин* после его ввода должен быть устранен, что лучше всего выполнять сульфитом, окисляющимся при этом в сульфат. Небольшие избытки сульфита не мешают определению гидразина. Значительные избытки йода, вводимые для разрушения гидразина, нежелательны еще и потому, что такие избытки уже могут воздействовать и на те примеси, которые способны взаимодействовать с парадиметиламинобензальдегидом. Очевидно, следствием этого может быть ослабление ок-

раски от этих примесей, в результате чего будут обнаруживаться завышенные количества гидразина.

3.207. Для определения к анализируемой воде добавляют несколько кристалликов азида натрия для разрушения нитритов и затем устраняют ее щелочность, вводя одну каплю 2 н. HCl на каждые 200—250 *мл* питательной или очищенной воды; 2—3 капли на каждые 200—250 *мл* воды чистых отсеков и ~ 0,2 *мл* 2 н. HCl на каждые 200—250 *мл* котловой воды солевых отсеков. После интенсивного перемешивания пробы из нее пипеткой отбирают в чистые колбы две порции по 50 *мл*. Мутные воды предварительно фильтруют.

В одну из отобранных порций вводят несколько капель 0,1 н. раствора йода, прекращая его добавление, как только жидкость примет отчетливый желтовато-бурый цвет. Обычно достаточно введения 2—3 капель 0,1 н. раствора йода. Хорошо перемешав окрашенную йодом жидкость, через 1—2 *мин* устраняют избыток йода несколькими каплями 0,1 н. раствора сульфита натрия. Необходимо полностью связать весь йод, чтобы окраска жидкости стала совершенно такой же, как окраска другой порции анализируемой воды.

Небольшой избыток сульфита (порядка двух лишних капель) не будет мешать выполнению анализа; значительные избытки сульфита нежелательны. Устранение йода должно быть выполнено в течение 1—2 *мин* после его ввода. Оставление окрашенной йодом пробы на более длительный срок нежелательно.

После обработки йодом и сульфитом одной из отобранных порций, в обе вводят по 0,8 *мл* 10%-ного спиртового раствора парадиметиламинобензальдегида, перемешивают, добавляют по 0,8 *мл* 2 н. соляной кислоты, вновь перемешивают и погружают обе пробы в кипящую водяную баню. Спустя 1—2 *мин* нагревания, пробы извлекают из водяной бани и оставляют на 30 *мин* в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Следует заметить, что после добавления спиртового раствора парадиметиламинобензальдегида в жидкости часто образуется осадок. Нагревание в кипящей водяной бане тогда следует производить до растворения этого осадка. Наличие иногда образующихся мелких капель вещества, собирающихся на дне колбы, во внимание не принимают.

Окраски обеих проб сравнивают на приборах ФЭК-М или ФЭК Н-57, используя ту порцию, которая подверга-

лась обработке йодом и сульфитом в качестве холостой пробы. По ней устанавливают прибор на нуль и далее с ней же сравнивают интенсивность окраски пробы, не обработанной йодом и сульфитом.

Колориметрирование ведут со светофильтрами № 3 на ФЭК Н-57 или с синими светофильтрами на ФЭК-М.

Если необходимо анализировать растворы гидразина, имеющие меньшую, чем 5 *мкг/л*, концентрацию, то следует прибегать к экстрагированию окрашенного соединения бутиловым спиртом. Для этого окрашенные жидкости, полученные, как описано выше, переливают в делительные воронки, вводят в них точно по 20 *мл* бутилового спирта и сильно встряхивают в течение минуты. Дав системе расслоиться, сливают водный слой, а спиртовой слой колориметрируют с теми же светофильтрами, применяя в качестве раствора сравнения экстракт пробы, обработанной йодом. Колориметрированию мешает присутствие капелек влаги, которые часто попадают в спиртовой слой. Для удаления этих капелек спиртовой слой следует профильтровать через сухой беззольныи фильтр, промытый перед этим спиртом, или перелить в чистую сухую колбу и на 1 *мин* опустить в горячую воду. При этом капельки воды оседают; прозрачную окрашенную жидкость охлаждают, осторожно переливают в кювету и колориметрируют. Можно также добавить к спиртовому экстракту несколько капель чистого этилового спирта, в результате чего следы воды растворяются. Необходимо, однако, чтобы этиловый спирт не содержал веществ, взаимодействующих с парадиметиламинобензальдегидом.

Результаты колориметрирования по расчетному графику переводят в микрограммы гидразина. Поскольку для анализа было отобрано 50 *мл* воды, то умножением количества микрограммов на 20 получают концентрацию гидразина в микрограммах в литре.

Для построения расчетного графика в ряд мерных колб емкостью 50 *мл* вводят различные количества стандартного раствора гидразина, например 1, 2, 3, 5 и 10 *мл*. В одну из колб гидразин не вводят, в ней будет приготовлена холостая проба. Затем все колбы доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают жидкости. Дистиллированная вода должна быть свободна от нитритов, восстановителей и окислителей. В ней не должны присутствовать вещества, взаимодействующие с парадиметиламинобензальдегидом с образованием окрашен-

ных продуктов. В приготовленные пробы, содержание 0, 1, 2, 3, 5 и 10 *мкг* N_2H_4, вводят по 0,8 *мл* спиртового раствора парадиметиламинобензальдегида, перемешивают, добавляют по 0,8 *мл* 2 н. кислоты, перемешивают и погружают колбы в кипящую водяную баню. Спустя 1—2 *мин* колбы извлекают и оставляют на 30 *мин* в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Через 30 *мин* колориметрируют, используя холостую пробу для установки прибора на нуль и для сравнения.

При работе на ФЭК-М колориметрирование ведут с синими светофильтрами, а на приборе ФЭК Н-57 — со светофильтрами № 3. По оси абсцисс откладывают содержание гидразина в пробе, а по оси ординат — показания фотоколориметра.

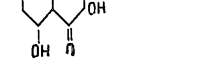
При колориметрировании спиртовых экстрактов результаты получают, пользуясь расчетным графиком.

Для его построения в ряд колб отбирают различные количества стандартного раствора гидразина — 0; 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0 *мл*, доливают до метки дистиллированной водой и выполняют все операции по получению окрашенных растворов.

После 30 *мин* выжидания переливают окрашенные жидкости в делительные воронки, вводят в каждую точно по 20 *мл* бутилового спирта, проводят экстракцию и колориметрируют спиртовые слои, как описано выше.

Бериллий

3.208. Для определения бериллия предлагается флуореметрический метод с морином



Морин в щелочной среде (pH=13) образует с бериллием соединение, обладающее желто-зеленой флуоресценцией при ультрафиолетовом облучении, интенсивность которой может быть измерена с помощью флуориметра. Чувствительность метода позволяет определить 0,002 *мкг/мл* бериллия, что в условиях прописи

метода (1000—500 *мл* воды концентрируется до объема 10 *мл*) составляет 0,02—0,04 *мкг/л* бериллия.

Определению мешают металлы, осаждаемые едким натром и сорбирующие бериллий, а также элементы, дающие в щелочном растворе флуоресценцию, хотя и более слабую, чем бериллий (кальций, цинк, литий). Определение долей микрограмма бериллия еще возможно в присутствии 5,0 *мг* алюминия, кальция, магния, марганца, молибдена, свинца, цинка, 0,35 *мг* железа и 0,03 *мг* хрома.

Увеличение концентрации бериллия и отделения от мешающих компонентов для вод обычного состава с минерализацией до 150 *г/л* основано на осаждении его с гидроокисью железа и последующей сорбцией бериллия силикагелем из раствора, содержащего трилон Б и избыток ионов кальция, при pH=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 150 *г/л* воду соответственно разбавляют.

Для устранения влияния железа и других элементов, возможных в растворе, подготовленном для флуориметрии, прибавляют к нему аскорбиновую кислоту и комплексующий раствор (трилон Б и лимонная кислота).

3.209. В анализе применяются следующие реактивы:

1) стандартный раствор бериллия:

а) основной. 40 *мг* воздушно сухого $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ 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;

б) рабочий раствор, содержащий в 1 *мл* 1 *мкг* Be^{2+}. Получают разведением основного раствора дистиллированной водой в десять раз.

Стандартный раствор может быть приготовлен из чистой окиси бериллия сплавлением с пиросульфатом калия и растворением сплава в 0,1 н. серной кислоте;

2) кальций хлористый, 5 н. раствор. 550 *г* $CaC_2 \cdot 6H_2O$ помещают в мерный литровый цилиндр или колбу и доводят дистиллированной водой до метки;

3) натрий уксуснокислый, 4 н. раствор. 545 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до литра. Мутный раствор фильтруют;

4) соляная кислота:

а) 1 н. раствор. 9,5 *мл* концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19) доводят до 1 *л* дистиллированной водой. Нормальность раствора устанавливают по навескам безводной содой;

б) 0,4 н. раствор. Получают соответствующим разведением 1 н. раствора;

5) трилон Б, 0,4 н. раствор. 75 *г* трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 *л*. Мутный раствор фильтруют;

6) щелочь, 2 н. раствор. 80 *г* NaOH или 112 *г* KOH растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 *л*. Нормальность проверяют титрованием 1 н. раствором HCl;

7) аммиак, концентрированный раствор и 5%-ный раствор;

8) аскорбиновая кислота;

9) буферный раствор, pH = 13. 28,6 *г* борной кислоты H_3BO_3 и 96,0 *г* едкого натра растворяют последовательно в дистиллированной воде и доводят объем до 1 *л*;

10) железо хлорное. Раствор, содержащий в 1 *мл* 20 *мг* Fe^{3+}·24 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 250 *мл* дистиллированной воды, подкисленной 2 *мл* соляной кислоты (1:1);

11) комплексующий раствор. 2,5 *г* лимонной кислоты и 5 *г* трилона Б переносят в мерную колбу на 100 *мл*, прибавляют 80 *мл* дистиллированной воды; если трилон не растворяется, то добавляют по каплям 2 н. раствор едкого натра до растворения трилона. Объем доводят до 100 *мл* дистиллированной водой;

12) метиловый красный (индикатор), 0,1%-ный раствор. 0,1 *г* индикатора растирают в стаканчике с 3,5 *мл* 0,1 н. NaOH. Щелочь прибавляют из бюретки по каплям. Раствор смывают дистиллированной водой (свежепрокипяченной без CO_2) в мерную колбу на 100 *мл* и доводят объем до метки;

13) морин, 0,02%-ный спиртовой раствор. 20 *мг* морина растворяют в 100 *мл* чистого 96%-ного этилового спирта. Раствор хранят в темном месте. Раствор устойчив;

14) перекись водорода, 5%-ный раствор;

15) силикагель. Не должен содержать железа. Размер частиц 0,1 *мм*. Может быть использован для хроматографии ВУ, серия 3, размеры частиц которого 0,1 *мм*. Подготовка силикагеля ведется следующим образом. Силикагель обрабатывают при помешивании горячей соляной кислоты (1:9) в течение 10—20 *мин*. На 100 *г* силикагеля берут 300—400 *мл* кислоты. Затем отфильтровывают его под отсосом, переносят в стакан и повторно повторяют обработку соляной кислотой. Затем промывают дистиллированной водой и фильтруют под отсосом до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Промытый силикагель обрабатывают в течение 5 *мин* при помешивании 300—400 *мл* ацетатного буфера с pH=6,0÷5,7 (на 200—300 *мл* воды прибавляют 15 *мл* 4 н. уксуснокислого натрия и 1,5 *мл* 1 н. соляной кислоты). После отстаивания раствор декантируют и силикагель вновь обрабатывают ацетатным буфером, отфильтровывают под отсосом, промывают два раза дистиллированной водой (по 200 *мл*), снимая его каждый раз с воронки в стакан с водой. Промытый силикагель хорошо отсасывают от раствора на воронке под отсосом, переносят в фарфоровые чашки и высушивают в термостате при 100—110° С. Если имеется крупнозернистый силикагель, его необходимо размолоть, просеить через сито, отобрать фракции 0,1 *мм* и обработать горячей (1:9) HCl до отрицательной реакции на Fe^{3+} (с роданидом), а далее поступают, как описано выше.

Для визуального сравнения флуоресценции для анализируемых и стандартных растворов применяются: люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1, ртутно-кварцевая горелка ПРК-4 — источник ультрафиолетовых лучей, ультрафиолетовой светофильтр 4ФС-3 для поглощения видимых лучей.

Для объективной флуориметрии применяются флуориметр ФАС-1 с первичными светофильтрами СЭС-10 и УФС-2, выделяющие линию спектра 336 *нм*, и вторичный светофильтр ЖС-17 (оранжевый), выделяющий флуоресценцию бериллия.

3.210. При определении к 500—1000 *мл* подкисленной воды добавляют 4—5 капель 5%-ной перекиси водорода, 1 *мл* раствора хлорного железа, содержащий 20 *мг* железа. Нагревают раствор до 60—70° С и нейтрализуют 5%-ным аммиаком до слабого запаха или с индикатором метиловым красным (до отчетливого перехода окраски

раствора в желтый цвет). Для получения плотного осадка прибавляют 0,8—1,0 *г* силикагеля при помешивании.

Осадку дают осесть, осветленный раствор декантируют, гидроокись железа и силикагель отфильтровывают через фильтр «белая лента» (диаметр 11 *см*) и промывают дистиллированной водой два-три раза. Затем смывают дистиллированной водой осадок гидроокиси железа и силикагель в стакан на 100 *мл* (объем раствора при этом должен составлять 25—40 *мл*), добавляют 10 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты и нагревают раствор на теплой плите 5—10 *мин*, после чего отфильтровывают силикагель и промывают два-три раза небольшим количеством воды. К фильтрату прибавляют 5 *мл* 0,4 н. раствора трилона Б и 2 *мл* 5 н. хлористого кальция, нейтрализуют раствор 5%-ным аммиаком до розовой окраски (окраска возникает от гидроокиси комплекса трилоната железа при pH=6,8). Нейтрализацию проводят до первого изменения окраски раствора. Если прибавлен лишний аммиак, подкисляют раствор до исчезновения розовой окраски и вновь нейтрализуют аммиаком, до появления розовой окраски.

Затем прибавляют 5 *мл* 4 н. раствора уксуснокислого натрия, 1,2—1,3 *мл* 0,4 н. HCl (pH=6,0÷5,7) и при помешивании в течение 1—2 *мин* 0,7—0,8 *г* силикагеля. Отфильтровывают силикагель через фильтр «белая лента» (диаметр 7 *см*) и повторяют сорбцию бериллия в фильтрате с новой порцией силикагеля (0,5—0,7 *г*), фильтруя его через тот же фильтр, на котором находится первая порция силикагеля. Промывают три-четыре раза дистиллированной водой, смывают с развернутого фильтра небольшим количеством дистиллированной воды (около 10 *мл*) в стакан емкостью 50 *мл*, прибавляют 1 *мл* 1 н. соляной кислоты и нагревают на теплой плитке 5—10 *мин*. Затем отфильтровывают раствор через фильтр «синяя лента» (диаметр 5 *см*) в пробирку с меткой на 10 *мл*, промывают стакан и силикагель на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, доводя объем до 10 *мл*. Если раствор получился мутный, его перефильтровывают. Затем приступают к определению бериллия флуориметрическим методом при помощи морина. Для этого в ряд пробирок диаметром 15 *мм* и отметкой на 10 *мл* отмеривают 0,0—0,1—0,2—0,4—0,7—0,8—1,0 *мл* рабочего стандартного раствора, прибавляют в каждую пробирку по 1 *мл* 1 н. раствора

HCl и доводят объем до 10 *мл* дистиллированной водой. Затем прибавляют 5—7 *мг* сухой аскорбиновой кислоты или 0,5 *мл* 1%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 *мл* 2 н. раствора NaOH, 1 *мл* комплексующего раствора, 0,2 *мл* 0,02%-ного спиртового раствора морина и 1 *мл* буферного раствора с pH = =13. Одновременно в пробирку с испытуемым раствором, полученным после десорбции бериллия из силикагеля, как описано выше, и доведенного до 10 *мл* дистиллированной водой, прибавляют те же реактивы и в тех же количествах. Через 5 *мин* сравнивают интенсивность люминесценции анализируемого раствора со стандартной шкалой, пользуясь прибором ЛЮМ-1 или ему подобным. Полученный результат увеличивают, умножая на эмпирический коэффициент 1,3.

Интенсивность свечения повышается в течение 5 *мин* и затем медленно снижается. На протяжении первого часа она уменьшается на 5—10%. При одновременном приготовлении стандартной шкалы с испытуемым раствором такое ослабление практического значения не имеет.

При работе с флуориметром ФАС-1 измерение интенсивности свечения тех и других растворов производится через 5 *мин* после приготовления и в течение часа, используя кювету с рабочей гранью 30 *мм*. Калибровочную кривую получают, приводя стандартные растворы через весь ход анализа. В дальнейшем с каждой партией анализируемых растворов проводят через ход анализа нулевую пробу и одну-две пробы со стандартным раствором бериллия (0,5—1 *мкг* Be).

Серебро

3.211. При обеззараживании питьевых вод электролитическими растворами серебра необходимо периодически контролировать действительное содержание серебра в воде, так как при изменении физико-химических показателей воды выход серебра по току может значительно изменяться.

Почти во всех случаях природные воды содержат некоторое количество хлор-ионов, в присутствии которых определение малого количества серебра (0,02—0,50 *мг/л*) требует специальной методики.

Приводим описание метода определения малого ко-

личества серебра в природных водах, обладающего высокой чувствительностью и точностью.

При анализе используются следующие реактивы:

1) дитизон, раствор в CCl_4, концентрация 20 *мг/л*;

2) уксусная кислота, разбавленная (1:4);

3) уксуснокислый натрий, 10%-ный раствор;

4) стандартный раствор $AgNO_3$. 1 *мл* содержит 0,01 *мг* ионов серебра;

5) трилон Б, 0,01 н. раствор;

6) сернокислый гидроксиламин, 1%-ный раствор.

3.212. Для анализа отбирают пробу, содержащую 0,001—0,050 *мг* серебра. К отобранной пробе прибавляют 0,01 н. раствор трилона Б приблизительно в десятикратном избытке по сравнению с требуемым количеством для связывания мешающих определению катионов (1—5 *мл*), доводят pH раствора приблизительно до 5 прибавлением 4 *мл* разбавленной уксусной кислоты (1:4) и 20 *мл* 10%-ного раствора уксуснокислого натрия. Если объем полученного раствора меньше 50 *мл*, его разбавляют 5—10 *мг* мочевины или 2 *мл* 1%-ного раствора сернокислого гидроксиламина, встряхивают в делительной воронке и после 5—7 *мин* стояния титруют раствором дитизона. Для этого раствор дитизона в CCl_4 прибавляют порциями по 0,3—0,5 *мл* и экстрагируют серебро, основательно встряхивая раствор в делительной воронке (1—2 *мин*) с каждой порцией дитизона, пока последняя порция не перестанет изменять своего первоначального зеленого цвета. (Можно не сливать отдельные экстракты и добавлять дитизон до промежуточной желто-зеленой окраски экстракта). Во второй делительной воронке готовят контрльную пробу с таким же содержанием в ней хлоридов и вводимых реактивов, как в исследуемом растворе. Затем в контрольную пробу прибавляют такое количество раствора дитизона, которое пошло на извлечение серебра в пробе, и титруют его стандартным раствором соли серебра, пока окраска экстрактов в обеих воронках не станет одинаковой. По количеству затраченного на титрование стандартного раствора соли серебра находят количество серебра в пробе. Можно заканчивать определение также фотоколориметрированием. При фотоколориметрировании изменение содержания хлоридов в воде на 30—40 *мг/л* требует проверки калибровочной кривой и даже построения новой. Определение серебра в дистиллирован-

ной воде можно проводить без добавления трилона Б в сернокислой среде при pH = 1,5 ÷ 2,0.

Применение фотоэлектроколориметра в контроле качества воды

3.213. В практической работе лабораторий водопроводных станций широко применяется метод колориметрического анализа — определение и характеристика цвета или концентрации окрашенных растворов сравнением интенсивности окраски испытуемых и стандартных растворов.

Колориметрический метод анализа может быть осуществлен визуально (простым глазом) и объективно с помощью фотоколориметров.

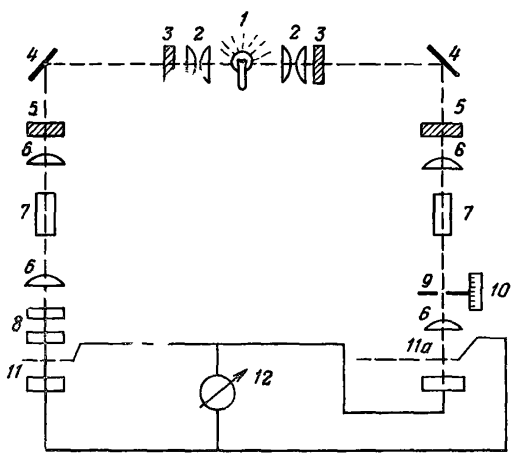


Рис. 19. Схема фотоколориметра ФЭК-М

1 — лампа, *2* — конденсоры, *3* — теплозащитные стекла, *4* — зеркала, *5* — светофильтры, *6* — линзы, *7* и *7а* — кюветы, *8* — нейтральные клинья, *9* — щелевая диафрагма, *10* — барабан *11* и *11а* — фотоэлементы; *12* — гальванометр

3.214. Фотоколориметр (модель ФЭК-М) и фотоколориметр-нефелометр (модель ФЭК-Н-57) могут быть использованы при анализе воды. Принципиальная схема прибора ФЭК-М изображена на рис. 19.

Свет от электролампы проходит через две конденсорные линзы, направляется в две стороны, проходит через теплозащитные стекла и, отразившись от зеркала, проходит через светофильтр, линзы, кюветы и попадает на фотоэлементы. Фотоэлементы включены на нуль-гальванометр по дифференциальной схеме, т. е. таким образом, что при равенстве освещения обоих фотоэлементов стрелка гальванометра стоит на нуле.

Измерительная щелевая диафрагма при помощи барабана может быть раскрыта на разную ширину, вследствии чего можно менять интенсивность света, падающего на фотоэлемент. С помощью двух фотометрических нейтральных клинов производят настройку прибора путем ослабления интенсивности света, падающего на фотоэлемент.

Фотоколориметр снабжен комплектами кювет с рабочей длиной от 1 до 50 *мм*, феррорезонансным стабилизатором напряжения, а также четырьмя светофильтрами: нейтральным, зеленым, синим и красным.

Для количественного определения исследуемого вещества в растворе строят градуировочную кривую, готовят стандартную шкалу с нарастающим содержанием исследуемого вещества в растворе, а также контрольный раствор.

Измерение оптической плотности следует производить согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М может быть использован для определения в воде активного хлора, содержания железа и остаточного алюминия.

3.215. В основу устройства фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-Н-57 положен принцип уравнивания двух световых пучков при помощи щелевой диафрагмы. Этот прибор предназначен для определения концентрации окрашенных растворов, взвесей и эмульсий путем предварительной градуировки прибора по стандартным растворам разных концентраций. Схема прибора представлена на рис. 20.

Приемным лучом энергии в приборе служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента, включенных по дифференциальной схеме через усилитель на стрелочный нуль-гальванометр. При дифференциальном методе однородный световой поток падает на два фотоэлемента. Усиленные фототоки, направленные друг против друга,

будут взаимно компенсированы, и стрелка гальванометра будет на нуле.

Если на путь одного из потоков поставить раствор, поглощающий часть света, то компенсация нарушается и стрелка гальванометра отклоняется. Отклонение это фиксирует нарушение оптической компенсации. Восстановление нарушенной компенсации производится при

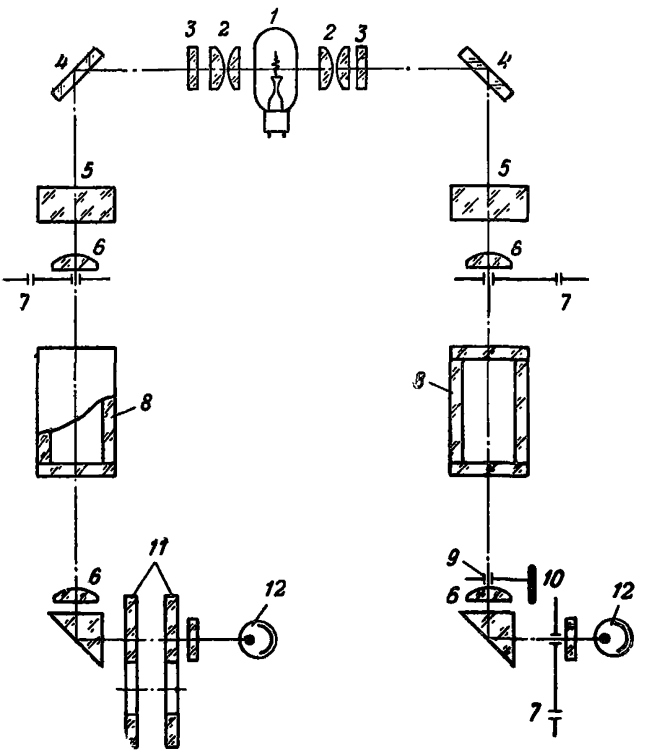


Рис. 20. Схема фотоколориметра ФЭК-Н

1 — лампа; *2* — конденсоры; *3* — теплозащитные стекла; *4* — зеркала; *5* — светофильтры; *6* — линзы; *7* — диафрагмы, включающиеся в оптическую систему при работе с прибором, как нефелометром; *8* — кюветы; *9* — щелевая диафрагма; *10* — барабан; *11* — нейтральные клинья; *12* — фотоэлементы

помощи калибровочной (измерительной) диафрагмы до положения, когда гальванометр зафиксирует восстановление компенсации.

Измерение оптической плотности следует производить согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-57 может быть использован для определения остаточного хлора, остаточного алюминия, железа, цветности, мутности, кислорода, нитритов, нитратов, фосфорной и кремневой кислоты, а также сульфатов.

Выбор того или иного светофильтра для определения концентрации любого из перечисленных параметров качества воды следует производить согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Для каждого вещества следует строить градуировочную кривую. Для построения градуировочной кривой необходимо готовить ряд растворов с известной концентрацией данного вещества и измерить их оптическую плотность. Измерения начинают с раствора, имеющего наибольшую концентрацию.

Измерив оптическую плотность всех растворов, строят градуировочную кривую, откладывая на горизонтальной оси известные концентрации, а на вертикальной — соответствующие оптические плотности.

По градуировочной кривой можно определить неизвестную концентрацию веществ в растворе, соответствующих полученному значению оптической плотности.

РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

4. ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Промышленность отпускает жидкий хлор в соответствии с ГОСТ 6718—68, согласно которому в готовом продукте должно содержаться (в процентах):

хлора Cl_2 — не менее 99,6 (по объему),

влаги — не более 0,05 (по весу).

Удельный вес жидкого хлора 2,147 *г/см*^{3}.

Содержание треххлористого азота в % — не более 0,005 (по весу).

Хлор энергично соединяется с водородом, углеродом, кремнием фосфором, мышьяком и серой. С водородом он реагирует настолько энергично, что при солнечном свете реакция сопровождается взрывом. В рассеянном свете реакция хлора с водородом проходит медленно, а в темноте при обыкновенной температуре — очень слабо.

На нещелочные металлы сухой хлор с обычной тем-

пературой действует слабо, что позволяет хранить и транспортировать его в металлической таре, однако в присутствии влаги он реагирует с большинством из них. Щелочные металлы горят в хлоре. При определенных условиях хлор поддерживает горение. Например, свеча горит в хлоре, горящая струя водорода продолжает гореть при внесении ее в хлор, а струя хлора может гореть в водороде. Хлор энергично окисляет клетки живых организмов и разрушает их. Попадая на кожу человека, жидкий хлор оставляет сильные ожоги.

Вдыхание хлора в небольших дозах вызывает раздражение слизистых оболочек носа и горла, вдыхание значительного количества хлора вызывает отравление.

Растворимость хлора

4.2. Газообразный хлор хорошо растворяется в воде, образуя хлорную воду, представляющую собой жидкость желтого цвета.

Растворимость газообразного хлора в воде зависит от ее температуры и парциального давления хлора. Чем выше температура, тем меньше растворимость хлор-газа. И чем больше парциальное давление, тем больше его растворимость.

При охлаждении хлорной воды до температуры замерзания она разделяется на чистый лед и гидрат хлора $Cl_2 8H_2O$. На свету гидрат хлора разлагается на хлор-газ и воду.

При растворении хлора в воде выделяется теплота Q. Для одного моля хлор-газа при температуре 6° С $Q=$ $=7{,}6$ *ккал*; при температуре 9—12°С $Q=4{,}6$ *ккал*; при температуре от 40° С до 60° С $Q=3{,}4$ *ккал*. Полное удаление хлора из хлорной воды достигается непродолжительным кипячением раствора.

Вода плохо растворяет жидкий хлор. Растворимость хлора в воде представлена в табл. 24. Максимальное содержание воды в жидком хлоре составляет 0,06% по весу.

Помимо воды, хлор растворяется в поваренной соли, хлористом калии, соляной кислоте, хлороформе, четыреххлористом углероде и др. В соляной кислоте хлор растворяется лучше, чем в других кислотах. 1 *кг* хлороформа при 0°С растворяет 280 *г* хлора. 1 *кг* четыреххлористого углерода при 0°С растворяет 250 *г* хлора.

Таблица 24

Растворимость хлора в воде в зависимости от давления и температуры

Давление, *мм рт. ст.*	Температура, °С									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Содержание хлора в *г* на 1 *л*									
5	0,488	0,451	0,438	0,421	0,412	0,39	0,38	0,37	0,35	0,34
10	0,679	0,603	0,575	0,553	0,53	0,51	0,49	0,47	0,45	0,43
30	1,221	1,024	0,937	0,873	0,82	0,78	0,74	0,70	0,67	0,64
50	1,717	1,354	1,210	1,106	1,02	0,96	0,91	0,86	0,82	0,78
100	2,675	2,09	1,773	1,573	1,42	1,31	1,23	1,15	1,08	1,03
150	3,81	2,73	2,27	1,966	1,75	1,59	1,48	1,38	1,29	1,23
200	4,78	3,35	2,74	2,34	2,06	1,86	1,71	1,58	1,48	1,39
250	5,71	3,95	3,19	2,69	2,34	2,09	1,91	1,76	1,64	1,55
300	—	4,54	3,63	3,03	2,61	2,31	2,10	1,93	1,79	1,70
350	—	5,13	4,06	3,35	2,86	2,58	2,28	2,10	1,94	1,83
400	—	5,71	4,48	3,69	3,11	2,74	2,47	2,25	2,08	1,96
450	—	6,26	4,88	3,98	3,36	2,94	2,64	2,41	2,22	2,09
500	—	6,85	5,29	4,3	3,61	3,14	2,80	2,55	2,35	2,21
550	—	7,39	5,71	4,6	3,84	3,33	2,97	2,69	2,47	2,32
600	—	7,97	6,12	4,9	4,08	3,52	3,13	2,83	2,59	2,43
650	—	8,52	6,52	5,2	4,32	3,71	3,29	2,97	2,72	2,55
700	—	9,09	6,90	5,5	4,54	3,89	3,44	3,10	2,84	2,66
750	—	9,65	7,29	5,8	4,77	4,07	3,59	3,23	2,96	2,76
800	—	10,21	7,69	6,08	4,99	4,27	3,75	3,37	3,08	2,87
900	—	—	8,46	6,68	5,44	4,62	4,04	3,63	3,3	3,08
1000	—	—	9,27	7,27	5,89	4,97	4,36	3,88	3,5	3,28
1200	—	—	10,84	8,42	6,81	5,67	4,92	4,37	3,9	3,67
1500	—	—	13,23	10,14	8,05	6,70	5,76	5,09	4,58	4,23
2000	—	—	17,07	13,02	10,22	8,38	7,14	6,26	5,63	5,17
2500	—	—	21,01	15,84	12,32	10,03	8,48	7,40	6,6	6,05
3000	—	—	—	18,73	14,47	11,7	9,83	8,52	7,5	6,92
3500	—	—	—	21,7	16,62	13,38	11,22	9,65	8,5	7,8
4000	—	—	—	24,7	18,84	15,04	12,54	10,76	9,5	8,6
4500	—	—	—	27,7	20,7	16,75	13,88	11,9	10,5	9,5
5000	—	—	—	30,8	23,3	18,46	15,26	13,01	11,4	10,4

Гипохлорит натрия (ГОСТ 11086—64)

4.3. Гипохлорит натрия NaOCl содержит 185 *г/л* активного хлора. Содержание щелочи в пересчете на NaOH в *г/л* — в пределах 10—20. Может быть получен электролизом растворов поваренной соли или поставляться в виде сиропообразного раствора в специальных цистернах. Применяется для обеззараживания воды.

При определении активного хлора в гипохлорите натрия применяются следующие реактивы:

1) натрий серноватистокислый, 0,1 н. раствор;
2) кислота серная, 0,1 н. раствор;
3) калий йодистый, 10%-ный раствор;
4) крахмал растворимый, 1%-ный раствор;
5) вода дистиллированная.

4.4. Для определения 10 *мл* раствора гипохлорита натрия отбирают пипеткой, переносят в мерную колбу вместимостью 250 *мл*, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. 10 *мл* полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 *мл*, прибавляют из бюретки 10 *мл* раствора йодистого калия, 40 *мл* раствора серной кислоты, тщательно перемешивают и титруют раствором серноватистокислого натрия до соломенно-желтого цвета. После этого добавляют 1—2 *мл* раствора крахмала и титруют до обесцвечивания раствора.

Содержание активного хлора X в *г/л* вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}0035\ 46 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot 10},$$

где V — объем 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия, пошедший на титрование, *мл*;

0,003546 — количество активного хлора, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия, *г*.

Гипохлорит кальция

4.5. Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2$ получается в результате насыщения хлором водной суспензии гидрата окиси кальция (известковое молоко). Если гидрат окиси кальция имеется в избытке, то он реагирует с хлором с образованием гипохлорита кальция $Ca(OCl)_2$, хлористого кальция $CaCl_2$ и воды:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

После ряда операций получают белый порошок с содержанием до 90% $Ca(OCl)_2$, который практически весьма стоек.

Выделение атомарного кислорода в соединении гипохлорита кальция с водой происходит после реакции с двууглекислыми солями кальция или магния по уравнению

$$Ca(OCl)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,HOCl$$

Полученные таким образом две молекулы нестойкой хлорноватистой кислоты, разлагаясь по уравнению $2HOCl = 2HCl + 2O$, дают два атома кислорода.

Для оценки способности выделения в воде атомарного кислорода хлор, находящийся в соединении с каким-либо веществом (в данном случае гипохлорит кальция), сравнивается с газообразным хлором. Отсюда появилось понятие «активный хлор» (а. х.), которое определяет не количественное содержание хлора (так называемый общий хлор) в том или ином веществе, а сколько атомов кислорода этот хлор выделяет.

Теоретически гипохлорит кальция может содержать 49,6% хлора (по весу), и, следовательно, 1 *кг* гипохлорита кальция содержит 99,2% активного хлора. Таким образом, 1 *кг* гипохлорита может заменить 0,99 *кг* газообразного хлора. Практически содержание активного хлора в гипохлорите кальция в зависимости от способа его производства несколько ниже и составляет в СССР (в зависимости от сорта) от 50 до 70%.

Гипохлорит кальция — дорогой продукт, поэтому он не получил широкого распространения для обеззараживания воды.

4.6. При определении активного хлора в гипохлорите кальция используются следующие реактивы:

1) йод, 0,1 н. раствор;
2) натрий мышьяковистокислый, 0,1 н. раствор;
3) вода дистиллированная;
4) натрий двууглекислый;
5) крахмал растворимый, 1%-ный раствор.

4.7. Для определения взвешивают 10 *г* продукта, переносят в фарфоровую ступку, добавляют 30—40 *мл* воды и растирают пестом до получения кашицы. Добавляют еще немного воды, перемешивают пестиком и после отстаивания водный слой декантируют в мерную колбу емкостью 1000 *мл*. К остатку добавляют около 20 *мл* воды, тщательно растирают, переносят в мерную колбу, и так до тех пор, пока вся масса количественно не будет перенесена в мерную колбу. Колбу доливают водой до метки, тщательно взбалтывают и, не давая осесть осадку, отбирают пипеткой 50 *мл* в коническую колбу, куда приливают из бюретки избыток 0,1 н. раствора мышьяковистокислого натрия, добавляют 0,5 *г* бикарбоната натрия и титруют избыток арсенита натрия 0,1 н. раствором йода в присутствии раствора

крахмала. Содержание активного хлора X_1 в % вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1)\ 0{,}003546 \cdot 1000 \cdot 100}{0{,}50},$$

где V — объем 0,1 н. раствора мышьяковистокислого натрия, *мл*;

V_1 — объем 0,1 н. раствора йода, пошедший на титрование избытка мышьяковистокислого натрия, *мл*;

0,003546 — количество активного хлора, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора мышьяковистокислого натрия, *г*.

Хлорная известь

4.8. Хлорная известь — продукт, получающийся в результате воздействия хлора на гашеную известь. В состав гашеной извести, помимо целого ряда соединений, входит гидрат окиси кальция $Ca(OH)_2$.

В отличие от гипохлорита кальция хлорная известь является не индивидуальным продуктом, а смесью нескольких соединений, т. е. она не очищается от балласта.

Общее содержание хлора в хлорной извести составляет 42% ее веса. Однако хлористый кальций $CaCl_2$ в воде не выделяет атомарного кислорода, и хлор в нем при дезинфекции воды остается инертным, т. е. этот хлор является общим, но не активным.

Практически содержание активного хлора в хлорной извести не превышает 35%. Хлорная известь нестойка, на свету и при хранении ее в сырости распадается, теряя активный хлор.

В связи с этим хлорная известь как обеззараживающее средство вытесняется из обихода на больших водопроводных станциях и заменяется жидким хлором.

4.9. При определении активного хлора в хлорной извести йодометрическим методом используются следующие реактивы:

1) 10%-ный раствор йодистого калия;
2) соляная кислота (1 : 4 по объему);
3) 0,01 н. раствор тиосульфата натрия;
4) 0,5%-ный раствор крахмала.

4.10. При определении взвешивают 3,55 *г* хлорной извести, растирают в фарфоровой ступке с небольшим количеством воды в однородную кашицу и разбавляют ее немного водой. Затем жидкость сливают в мерную колбу, несколько раз споласкивают ступку и доводят объем жидкости до 1 *л*.

В колбу с притертой пробкой приливают 5 *мл* раствора йодистого калия, 5 *мл* соляной кислоты, 10 *мл* отстоявшегося раствора хлорной извести и 50 *мл* дистиллированной воды. При этом происходит выделение свободного йода в количестве, эквивалентном содержащемуся в исследуемой извести активному хлору.

Через 5 *мин* выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1 *мл* раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Количество миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата, израсходованное на титрование, прямо указывает процент активного хлора в исследуемой хлорной извести.

Двуокись хлора

4.11. Двуокись хлора ClO_2 получают при действии кислот на хлорат натрия. Часто двуокись хлора получают действием щавелевой кислоты на хлорат натрия при 60°С. Двуокись хлора представляет собой зеленовато-желтый газ с резким запахом, легко взрывающийся от электрической искры, на прямом солнечном свету и при нагревании его выше 60°С. В чистом виде и в смеси с другими газами двуокись хлора взрывается от соприкосновения с органическими веществами даже при обычной температуре.

Двуокись хлора имеет такое же бактерицидное действие, как жидкий хлор, и ее можно рекомендовать для дезинфекции воды, но так как перевозить ее нельзя, то следует предусматривать установки для ее изготовления на месте потребления.

Большим водопроводным и канализационным станциям, потребляющим более 250 *т* жидкого хлора в год, выгодно иметь свои установки для получения двуокиси хлора.

Помимо бактерицидного действия, двуокись хлора уничтожает в воде запах и вкус плесени; не вызывает специфического запаха хлора в воде, содержащей следы

фенола; уничтожает запахи, придаваемые отходами мыловаренных заводов, заводов по переработке мясных и рыбных продуктов, а также другими промстоками.

Дегазация хлора

4.12. Если тара, в которой хранится хлор неисправна, его нельзя срочно использовать по прямому назначению и в этом случае нужна дегазация.

Простейшим способом дегазации хлора является растворение его в воде, что может быть достигнуто помещением тары с хлором (баллона или бочки) в какую-либо емкость с проточной водой. Как исключение, допускается опрыскивание водой поврежденного места тары при помощи разбрызгивающих устройств.

Расход воды для дегазации 1 *кг* хлора при температуре воды 20°С, атмосферном давлении и равновесной растворимости хлора, равной 7,3 *кг/м*^{3}, составит:

$$\frac{1,0}{7,3 \cdot 0,4} = 0,334 \ м^3,$$

где 0,4 — коэффициент, учитывающий, что хлор не успевает полностью раствориться в воде.

Для дегазации хлора, содержащегося в одном баллоне 70 *кг*, потребуется $70 \cdot 0,334 = 23,4$ *м*^{3} воды, а для бочки емкостью 500 *кг* потребуется $500 \cdot 0,334 = 167$ *м*^{3} воды.

Несмотря на простоту этого метода, он применяется только в исключительных случаях вследствие длительности растворения хлора, коррозионного действия хлорной воды на канализацию и насыщения канализационной сети десорбированным хлором (хлором, выделяющимся из воды).

Чтобы предотвратить выход хлора из помещения в случае аварий у оконных и дверных проемов этих помещений устраивают водяные завесы.

Лучшим средством индивидуальной защиты человека от хлора является хороший противогаз. Если противогаза нет, то в хлорной среде следует дышать через материю, обильно смоченную в воде.

4.13. Дегазацию хлора можно производить известковым молоком. При избытке (по сравнению с количеством хлора) гидрата окиси кальция хлор, пропускаемый через него, реагирует

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Если гидрата окиси кальция недостаточно, то избыточный хлор сверх того, который вступил в реакцию с $Ca(OH)_2$, гидролизуется с водой, содержащейся в водной суспензии гидрата окиси кальция (известковом молоке), по уравнению

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HClO.$$

Хлорноватистая кислота HOCl взаимодействует с образовавшимся гипохлоритом кальция, окисляя его в хлорат кальция.

Таким образом, при недостатке $Ca(OH)_2$ и избытке хлора процесс хлорирования известкового молока протекает по реакции

$$6\,Ca(OH)_2 + 3\,Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O.$$

Для полноты процесса поглощения хлора необходим избыток гидрата окиси кальция сверх стехиометрического соотношения в количестве около 10%.

Расход гидрата окиси кальция для поглощения 1 *кг* хлора с учетом 10% избытка составит:

$$\frac{1{,}0 \cdot 1{,}1 \cdot 74}{71} = 1{,}15 \ кг,$$

где 71 и 74 — молекулярные веса хлора и гидрата окиси кальция.

Для дегазации хлора, содержащегося в одном баллоне 70 *кг*, потребуется $70 \cdot 1{,}15 = 80$ *кг*, а для бочки емкостью 500 *кг* потребуется $500 \cdot 1{,}15 = 575$ *кг* гидрата окиси кальция.

Количество воды для растворения 1 *кг* гдирата окиси кальция при условии 10% весового его содержания в известковом молоке составит 9 *кг*. Объем такого раствора с содержанием 1 вес. ч. гидрата окиси кальция и 9 ч. воды составляет около 9,5 *л*. Следовательно, объем известкового молока для дегазации хлора, содержащегося в одном баллоне, составит $80 + (80 \cdot 9) = 800$ *кг*, или 760 *л*, а для бочки вместимостью 500 *кг* будет равен $575 + (575 \cdot 9) = 5750$ *кг*, или 5462 *л*.

Емкость сосуда, в котором дегазируется хлор, должна быть равна объему известкового молока, хлора и тары хлора. Для баллона Е-55 она составляет $760 + 55 + 55 = 870$ *л*, а с учетом запаса — 10 000 *л*.

Практически трудно создать такую емкость, в которую поместились бы хлор с бочкой и весь необходимый для дегазации объем известкового молока.

В зимнее время в неотапливаемых помещениях известковое молоко замерзает, и поэтому заготовлять его заранее не следует. Оно может быть быстро приготовлено смешением извести $Ca(OH)_2$ с водой в пропорциях, рассчитанных заблаговременно. Известь нужно хранить в герметической таре.

Главный недостаток этого метода — наличие твердой фазы в известковом молоке. При нейтрализации хлора известковое молоко нужно все время перемешивать.

4.14. Дегазацию хлора можно производить раствором каустической соды.

Реакция нейтрализации гидрата окиси натрия с хлором протекает так же, как и гидрата окиси кальция. При избытке едкого натра

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O,$$

и при недостатке едкого натра

$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 = NaClO_3 + 5\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Расход каустической соды (считая для 100% NaOH) для поглощения 1 *кг* хлора с учетом 5% избытка составит:

$$\frac{1{,}0 \cdot 1{,}05 \cdot 40}{35{,}5} = 1{,}2 \text{ кг},$$

где 40 — молекулярный вес едкого натра;

35,5 — атомный вес хлора.

Дегазация производится 10%-ным раствором каустической соды в воде.

Количественное определение каустической соды и воды такое же, как у известкового молока.

В зимнее время к исходному раствору каустической соды добавляют до 15% поваренной соли NaCl и 10%-ный раствор щелочи NaOH.

4.15. Дегазацию хлора можно производить раствором кальцинированной соды.

Раствор кальцинированной соды Na_2CO_3 хорошо реагирует с хлором по реакции

$$Na_2CO_3 + Cl_2 = NaClO + NaCl + CO_2,$$

и при недостатке соды

$$3\,Na_2CO_3 + 3\,Cl_2 = Na\,(ClO_3)_2 + 5\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Расход кальцинированной соды для поглощения 1 *кг* хлора с учетом 5% избытка составляет:

$$\frac{1{,}0 \cdot 1{,}05 \cdot 106}{71} = 1{,}7 \ кг,$$

где 106— молекулярный вес соды, а 71— молекулярный вес хлора. 10%-ный раствор кальцинированной соды не является едким и поэтому предпочитается в хлорном хозяйстве.

4.16. Дегазацию хлора можно производить раствором тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при реакции с хлором окисляется до серной кислоты. При избытке хлора реакция протекает по уравнению

$$Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,NaCl + 6\,HCl$$

и при избытке тиосульфата

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl + S.$$

Для дегазации обе реакции невыгодны, потому что в первом случае в стоках имеется серная и соляная кислота, а во втором — соляная кислота и элементарная сера.

Для нейтрализации стоков реакцию проводят в присутствии NaOH или Na_2CO_3.

Реакция тиосульфата в щелочной среде (с кальцинированной содой) при избытке хлора протекает по уравнению

$$5\,Na_2CO_3 + Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 = 2\,Na_2SO_4 + 8\,NaCl + 5\,CO_2.$$

Расход реагентов для нейтрализации 1 *кг* хлора с учетом 10% избытка составит:

тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$—100%

$$\frac{1{,}0 \cdot 1{,}1 \cdot 158}{4 \cdot 71} = 0{,}62 \ кг,$$

где 158— молекулярный вес $Na_2S_2O_3$;

71 — молекулярный вес Cl_2;

4 — количество молекул Cl_2.

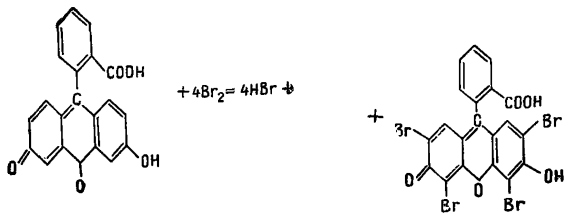
Таким образом, для полного поглощения 1 *кг* хлора и полной нейтрализации стоков требуется 1 *кг* тиосульфата натрия и 2 *кг* кальцинированной соды.

4.17. Баллоны с хлором, предназначенные для хлорирования воды, подвергают обязательной качественной проверке на хлор, так называемому опробованию. Для

этого применяют калийбромфлюоресцеиновые реактивные бумажки желтого цвета, которые в присутствии хлора дают ярко-розовую окраску. Реакция эта основана на вытеснении хлором из бромистого калия свободного брома, который при взаимодействии с флюоресцеином образует тетрабромфлюоресцеин — эозин, что и дает розовое окрашивание реактивной бумажки.

Реакция протекает по следующему уравнению:

$$8\,KBr + 4\,Cl_2 = 8\,KCl + 4\,Br_2$$



В анализе используются следующие реактивы:

1) 0,05 *г* флюоресцеина растворяют в 5 *мл* 10%-ного раствора едкой щелочи;

2) 10 *г* бромистого калия растворяют в 50 *мл* дистиллированной воды и туда же добавляют 0,5 *г* углекислого калия;

3) глицерин.

4.18. Для приготовления реактивных бумажек фильтровальную бумагу нарезают полосками, промывают горячей дистиллированной водой и просушивают. Затем приготовляют реактив смешением растворов № 1 и 2. Оба раствора смешивают и прибавляют 2,5 *мл* глицерина. Приготовленным реактивом пропитывают заготовленные полоски фильтровальной бумаги и просушивают их в чистом помещении, не содержащем хлора. Бумажки, окрашенные в желтый цвет, режут на небольшие полоски и хранят в банке с притертой пробкой в темном месте.

Опробование баллона с хлором производят реактивной калийбромфлюоресцеиновой бумажкой, которую вносят в струю хлора, выходящего из баллона, путем осторожного открытия вентиля баллона. При соприкосновении с хлором реактивная бумажка становится розовой или ярко-розовой, или совсем обесцвечивается, в

зависимости от длительности соприкосновения с хлором.

Опробование баллонов с хлором производят с наветренной стороны. Лица, производящие опробование баллонов с хлором, во избежание несчастных случаев должны быть обязательно в противогазах. Отравления хлором могут иметь место при неосторожном обращении с баллоном, например, при выпуске хлора из баллона сильной струей или вследствие неисправности арматуры. Потому необходимо перед опробованием тщательно осмотреть внешний вид баллона.

5. КОАГУЛЯНТЫ

5.1. В качестве коагулянтов при обработке воды чаще всего применяют сернокислый алюминий (сернокислый глинозем), сернокислое железо закисное, сернокислое железо окисное и хлорное железо; реже применяют алюминат натрия, оксихлорид алюминия, алюмокалиевые квасцы.

Сернокислый алюминий

5.2. Алюминий сернокислый (глинозем сернокислый) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Он приготовляется растворением в серной кислоте окиси или гидроокиси алюминия, бокситов, каолинов или других глин. Применяется в качестве коагулянта. Величина pH 1%-ного раствора сернокислого алюминия около 3,4.

Глинозем сернокислый марки БМ, так называемый неочищенный сернокислый глинозем,— ноздреватые куски серого цвета, содержащие не менее 35,5% $Al_2(SO_4)_3$ (9% Al_2O_3), не более 2% свободной H_2SO_4, не более 0,8% железа в пересчете на Fe_2O_3, не более 0,003% мышьяка в пересчете на As_2O_3 и не более 23% нерастворимых в воде веществ. Поставляется машинами, насыпная масса 1,1—1,4 $т/м^3$.

Глинозем сернокислый технический очищенный (ГОСТ 12966—67) — плиты с перламутровым изломом. При водоподготовке применяется сорт III, содержащий не менее 40,3% $Al_2(SO_4)_3$ (не менее 13,5% Al_2O_3), не более 0,1% свободной H_3SO_4, не более 1,5% железа в пересчете на Fe_2O_3 и не более 1% нерастворимых в воде

примесей. Поставляется навалом или в виде 45—50%-ного раствора [по $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$], температура замерзания —12°С.

Пробу сернокислого глинозема отбирают от каждого завоза из нескольких точек; общая масса отобранных проб вагона должна быть не менее 2 *кг*.

Отобранные пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают, и по методу квартования отбирают среднюю пробу массой около 1 *кг*.

Полученную среднюю пробу делят пополам и помещают в две чистые, сухие, герметически закрываемые банки.

На банки наклеивают этикетки с обозначением: названия завода-изготовителя, названия продукта, номера и даты отбора пробы. Одну банку передают в лабораторию для проведения анализа, а другую опечатывают и хранят в течение двух месяцев на случай арбитражного анализа.

Лабораторию для производства арбитражного анализа выбирают по соглашению сторон.

5.3. При определении содержания окиси алюминия используются следующие реактивы:

1) перекись водорода по ГОСТ 177—55, 3%-ный раствор;

2) барий хлористый по ГОСТ 4108—65, 10%-ный раствор;

3) натр едкий по ГОСТ 4328—66, 0,5 н. раствор;

4) фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор;

5) вода дистиллированная.

5.4. Для определения 10 *г* испытуемого продукта, взвешенного с точностью до 0,01 *г*, помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл* и растворяют при нагревании в 70—80 *мл* воды. Полученный раствор охлаждают, доводят водой до объема 250 *мл*, тщательно перемешивают и фильтруют в сухой стакан через сухой фильтр (раствор А).

Пипеткой отбирают 25 *мл* раствора А, помещают в коническую колбу емкостью 200 *мл*, прибавляют 3 капли раствора перекиси водорода, воды до объема 100 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют 10 *мл* нагретого до кипения раствора хлористого бария и титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора фенолфталеина до слабо-розового окрашивания.

Содержание окиси алюминия в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)\,0{,}0085 \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot 25} - X_2 \cdot 0{,}6384 = \frac{8{,}5\,(V - V_1)}{G} - 0{,}6384\,X_2,$$

где V — объем 0,5 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование окиси алюминия и свободной серной кислоты, *мл*;

V_1 — объем 0,5 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование свободной серной кислоты, *мл*;

G — навеска испытуемого продукта, *г*;

X_2 — содержание железа (в пересчете на Fe_2O_3), %;

0,0085 — количество окиси алюминия, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. раствора едкого натра, *г*;

0,6384 — коэффициент пересчета Fe_2O_3 на Al_2O_3.

5.5. При определении содержания свободной серной кислоты используются следующие реактивы:

1) тропеолин «ОО» по ГОСТ 5102—51, 0,1%-ный раствор;

2) натр едкий по ГОСТ 4328—66, 0,5 н. раствор;

3) алюминий сернокислый по ГОСТ 3758—65, раствор, содержащий 10 *г* сернокислого алюминия в 250 *мл* воды;

4) Вода дистиллированная.

5.6. Для определения 25 *мл* раствора А помещают в коническую колбу емкостью 100 *мл*, прибавляют одну каплю раствора тропеолина и титруют 0,5 н. раствором едкого натра. Для определения конца титрования проводят контрольный опыт, для чего 25 *мл* раствора сернокислого алюминия помещают в коническую колбу емкостью 100 *мл*, прибавляют одну каплю раствора тропеолина и производят сравнение окрашиваний испытуемого и контрольного раствора. Содержание свободной серной кислоты X в % вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot 0{,}0245 \cdot 100}{G} = \frac{2{,}45\,V}{G},$$

где V — объем точно 0,5 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование, *мл*;

G — навеска испытуемого продукта, *г*;

0,0245 — количество серной кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора едкого натра, *г*.

5.7. При определении содержания железа в пересчете на Fe_2O_3 применяются следующие реактивы:

1) кислота соляная по ГОСТ 3118—67, уд. в. 1,12;
2) аммоний роданистый по ГОСТ 3764—64, 50%-ный раствор;
3) калий роданистый по ГОСТ 4139—65, 50%-ный раствор;
4) квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205-68;
5) калий надсернокислый по ГОСТ 4146—65, раствор 17 *г* в 1 *л* воды;
6) вода дистиллированная;
7) раствор, содержащий Fe_2O_3, готовят следующим образом:

0,6039 *г* свежеперекристаллизованных железоаммонийных квасцов помещают в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в воде, прибавляют 4 *мл* серной кислоты (уд. в. 1,84) и доводят водой объем раствора до метки.

1 *мл* раствора содержит 0,1 *мл* Fe_2O_3 (раствор А). 10 *мл* раствора А разбавляют водой до 100 *мл* (раствор Б). 1 *мл* раствора Б содержит 0,01 *мг* Fe_2O_3.

5.8. При определении 0,5 *мл* раствора А при помощи пипетки переносят в колбу или цилиндр емкостью 100 *мл*, куда предварительно наливают 50 *мл* воды, прибавляют 2 *мл* соляной кислоты, 2 *мл* раствора надсернокислого калия, 2 *мл* раствора роданистого калия или аммония и хорошо перемешивают.

В другой такой же цилиндр или колбу прибавляют 50 *мл* воды, те же количества соляной кислоты, раствора надсернокислого калия, раствора роданистого калия или аммония и из бюретки по каплям прибавляют раствор Б до уравнивания окрашиваний в обоих цилиндрах или колбах.

Содержание железа X_2 в % вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot 0{,}00001}{G} 100 = \frac{0{,}001\,V}{G},$$

где V — объем раствора, содержащего Fe_2O_3, пошедший на уравнение окрашиваний, *мл*;

G — навеска испытуемого продукта, взятая в объеме 0,5 *мл*, *г*;

0,00001 — количество Fe_2O_3 в 1 *мл* раствора, *г*.

5.9. При определении содержания мышьяка используются следующие реактивы:

1) свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, 5%-ный раствор;

2) бумажка, пропитанная раствором уксуснокислого свинца, приготовленная по ГОСТ 4517—65;

3) бумажка бромно-ртутная, приготовленная по ГОСТ 4517—65;

4) кислота серная по ГОСТ 4204—66, уд. в. 1,84;

5) олово двухлористое по ГОСТ 36—68, 10%-ный раствор;

6) цинк металлический без мышьяка по ГОСТ 989—62;

7) вода дистиллированная;

8) раствор, содержащий As_2O_3. Готовят следующим образом: 0,6 *л* предварительно возогнанного химически чистого белого мышьяка 1-го сорта (по ГОСТ 1973—67) растворяют в небольшом количестве 10%-ного раствора едкого натра (по ГОСТ 4328—66), переносят в мерную колбу емкостью 1 *л* и доводят водой объем до метки — раствор А. 2,5 *мл* раствора А разбавляют водой до 100 *мл* — раствор Б. 1 *мл* раствора Б содержит 0,015 *мг* As_2O_3.

5.10. При определении 3 *г* испытуемого продукта, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в склянку прибора для определения мышьяка (рис. 21), растворяют в 70 *мл* воды и 10 *мл* серной кислоты при перемешивании, прибавляют 2 капли раствора двухлористого олова, 7 *г* металлического цинка, быстро закрывают пробкой со вставленными в нее трубками и помещают прибор в темное место на 1,5 *ч*. Трубку заполняют вертикально расположенными полосками бумаги, пропитанной раствором уксуснокислого свинца. В нижнюю часть трубки поме-

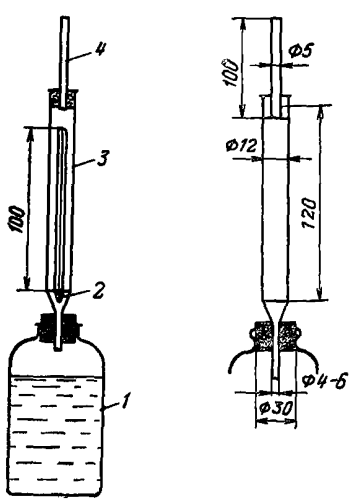


Рис. 21. Прибор для определения мышьяка в коагулянте

1 — склянка с коагулянтом; *2* — колпачек из фильтровальной бумажки; *3* — трубка с полосками бумаги, пропитанными раствором уксуснокислого свинца; *4* — трубка с бромно-ртутной бумажкой

щают кружок фильтровальной бумаги, сложенной колпачком.

В трубку помещают полоску бромно-ртутной бумажки.

Продукт считают соответствующим стандарту, если по истечении 1,5 *ч* окрашивание бромно-ртутной бумажки будет не интенсивнее окрашивания такой же бумажки, содержащей при тех же реактивах As_2O_3.

5.11. Для определения содержания нерастворимого в воде остатка 2,5 *г* испытуемого продукта, взвешенного с точностью до 0,01 *г*, растворяют в горячей дистиллированной воде. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до исчезновения реакции SO_4 в промывных водах. Фильтр с осадком высушивают, сжигают и прокаливают до постоянной массы.

Содержание нерастворимого остатка X_3 в % вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{G_1 \cdot 100}{G},$$

где G — навеска испытуемого продукта, *г*;

G_1 — масса прокаленного остатка, *г*.

5.12. Для проверки крепости раствора коагулянта в производственной практике существуют два метода.

1. Аналитический — титрованием со щелочью (NaOH или KOH).

2. Физический — по удельному весу раствора с помощью ареометра.

Аналитический метод определения крепости раствора наиболее точный, так как он не зависит от наличия нерастворимых примесей коагулянта в растворе и от температуры последнего.

5.13. При аналитическом методе определения в коническую колбу на 100 *мл* вливают 1 *мл* раствора коагулянта, 50 *мл* дистиллированной воды и 3—4 капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до розовой окраски. Затем содержимое колбы нагревают до кипячения при этом окраска исчезает, а затем вновь титруют горячий раствор до розовой окраски. Расчет крепости раствора коагулянта X_1 в %, считая на $Al_2(SO_4)_3$, или X_2, считая на Al_2O_3, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{н \, a \cdot 57 \, K}{10 \, V};$$

$$X_2 = \frac{н\,а \cdot 17\,К}{10\,V},$$

где $н$ — нормальность раствора;

$К$ — поправка на титр;

$а$ — количество NaOH, пошедшее на титрование (до и после напревания), *мл;*

V — объем раствора коагулянта, взятого для титрования, *мл.*

Железный купорос

5.14. Железный купорос (сульфат закиси железа) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ получают в виде отхода при травлении черных металлов серной кислотой. Он представляет собой зеленовато-голубые кристаллы, поверхность которых вследствие постепенного окисления покрывается желтым налетом.

Технический железный купорос должен отвечать требованиям, указанным в табл. 25.

Таблица 25

Марка железного купороса	Содержание, компонентов в %			Удельный вес, *г/мл*	Объемная масса, *т/м³*
	сернокислой закиси железа $FeSO_4$, не менее	нерастворимых примесей, не более	свободной серной кислоты, не более		
А	53	0,4	0,25	2,99	1,9
Б	47	1	1,0	2,99	1,9

Растворимость железного купороса при разной температуре представлена в табл. 26.

Таблица 26

Формула	Растворимость в воде в % при °С				
	0	10	20	30	50
$FeSO_4$	13,5	17	21	24,8	32,3
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	24,8	31,4	38,4	45,5	59,5

Удельный вес раствора железного купороса при температуре 18°С представлен в табл. 27.

Железный купорос выпускается также в виде раствора концентрацией 30% по продажному продукту. Ра-

Таблица 27

Содержание в растворе, %		Удельный вес, *г/мл*	Содержание в растворе, %		Удельный вес, *г/мл*
$FeSO_4$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$		$FeSO_4$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	
1	1,83	1,0085	6	10,97	1,0575
2	3,66	1,018	7	12,8	1,068
3	5,48	1,028	8	14,63	1,0785
4	7,32	1,0375	9	16,45	1,09
5	9,14	1,0475	10	18,3	1,1

створ этот содержит до 2% свободной серной кислоты; он вызывает интенсивную коррозию.

5.15. При определении содержания сернокислого закисного железа применяются следующие реактивы:

1) вода дистиллированная свежепрокипяченная и охлажденная;

2) калий марганцовокислый, 0,1 н. раствор;

3) кислота серная;

4) кислота ортофосфорная.

5.16. Для определения 1 *г* препарата взвешивают с точностью до 0,0002 *г* и растворяют в конической колбе вместимостью 250 *мл* в 100 *мл* воды, затем прибавляют при перемешивании 5 *мл* серной кислоты, 2 *мл* ортофосфорной кислоты, перемешивают и титруют раствором марганцовокислого калия до появления неисчезающего розового окрашивания.

Одновременно титруют контрольный раствор в тех же условиях, с теми же количествами применяемых реактивов.

Содержание сернокислого закисного железа X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)\,0{,}0278 \cdot 100}{G},$$

где V — объем 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование испытуемого раствора, *мл*;

V_1 — объем 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование контрольного раствора, *мл*;

0,0278 — количество сернокислого закисного железа, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, *г*;

G — навеска препарата, *г*.

Хлорное железо ($FeCl_3$)

5.17. Его поставляют на водоочистные станции в герметически закрытых стальных барабанах емкостью 75—100 *л*. Содержание $FeCl_3$ в товарном продукте в зависимости от сорта должно быть не менее 95—97% (ГОСТ 11159—65). Содержание хлористого железа в % не более 1—2, содержание нерастворимых в воде примесей в % не более 2, содержание мышьяка не более 0,001%.

Хлорное железо в смеси с сернокислой окисью железа можно получать и на самих водоочистных станциях путем обработки хлором раствора железного купороса. Получается так называемый хлорированный железный купорос

$$6\,FeSO_4 + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Хлорирование железного купороса можно производить непосредственно в очищаемой воде, добавляя хлор к воде до введения в нее раствора железного купороса. Расход хлора равен 0,128 *мг* на 1 *мг* $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Растворимость хлорного железа в воде составляет 42,7% при 0°С и 51,6% при 30°С.

5.18. При определении содержания хлорного железа в товарном продукте применяются следующие реактивы:

1) калий йодистый, 15%-ный раствор;
2) кислота соляная, 10%-ный раствор;
3) натрий серноватистокислый, 0,1 н. раствор;
4) натрий двууглекислый;
5) крахмал растворимый, 1%-ный раствор;
6) вода дистиллированная.

5.19. Для определения 3 *г* хлорного железа взвешивают по разности в бюксе с точностью до 0,0002 *г*. Навеску осторожно переносят в стакан вместимостью 300 *мл*, в который предварительно налито 100 *мл* дистиллированной воды. Полученный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 *мл* через фильтр, предварительно высушенный при температуре 100—105°С до постоянной массы. Остаток на фильтре промывают дистиллированной водой, которую собирают в ту же мерную колбу. Промывку ведут до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора (проба с раствором азотнокислого серебра).

Фильтрат с промывными водами доводят водой до метки, и полученный раствор служит для определения содержания хлорного железа (раствор А).

Для этого в коническую колбу (с притертой пробкой)

вместимостью 300 *мл* вносят пипеткой 25 *мл* раствора А, добавляют около 0,5 *г* двууглекислого натрия, взятого на кончике шпателя, и приливают 5 *мл* соляной кислоты. По окончании растворения двууглекислого натрия добавляют 10 *мл* раствора йодистого калия, закрывают колбу пробкой, хорошо перемешивают ее содержимое и выдерживают раствор в темном месте в течение 5 *мин*.

Далее содержимое титруют раствором серноватистокислого натрия до бледно-желтого цвета, к нему прибавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и титруют посиневший раствор до обесцвечивания.

Содержание хлорного железа X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}01622 \cdot 250 \cdot 100}{25},$$

где V — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, *мл*;

0,01622 — количество хлорного железа, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, *г*;

G — навеска хлорного железа, *г*.

Для определения содержания нерастворимых в воде веществ промытый осадок с фильтром (см. выше — остаток на фильтре после фильтрования раствора хлорного железа) сушат при температуре 100—105°С до постоянной массы. Содержание нерастворимых в воде примесей X_1 в % вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{G_1 \cdot 100}{G},$$

где G_1 — масса высушенного остатка, *г*;

G — навеска хлорного железа, *г*.

Сернокислая окись железа $Fe_2(SO_4)_3$

5.20. Этот реагент не нашел широкого применения в технологии очистки воды вследствие сложности правильного его дозирования, большого содержания свободной серной кислоты и сильно коррозионного воздействия на металл.

Трудность дозирования сернокислой окиси железа вызывается тем, что продукт может содержать сильно меняющееся количество свободной серной кислоты.

При определении содержания $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$ в товарном продукте применяются реактивы:

1) вода дистиллированная;
2) дифениламин, 0,5%-ный раствор в серной кислоте;
3) калий двухромовокислый, 0,1 н. раствор;
4) кислота соляная;
5) олово хлористое, 10%-ный раствор свежеприготовленный;
6) ртуть хлорная, насыщенный раствор;
7) смесь кислот. Готовят следующим образом: смешивают равные объемы разбавленных (1 : 1) кислот фосфорной и серной.

5.21. Для определения 7 *г* препарата взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в мерную колбу вместимостью 250 *мл*, растворяют в воде и доводят объем раствора водой до метки. 25 *мл* этого раствора помещают в коническую колбу вместимостью 400 *мл*, прибавляют 5 *мл* соляной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют по каплям при перемешивании раствор хлористого олова до обесцвечивания раствора (избыток раствора хлористого олова не должен превышать 1—2 капли).

Быстро охладив колбу, раствор разбавляют до объема 100—150 *мл* холодной водой и прибавляют 5 *мл* раствора хлорной ртути.

Раствор выдерживают в течение нескольких минут, затем разбавляют водой до объема 200—250 *мл*, прибавляют 10 *мл* раствора смеси кислот, 6—7 капель раствора дифениламина и титруют раствором двухромовокислого калия до неисчезающего синего окрашивания.

Содержание $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$ X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}028102 \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot 25} = \frac{28{,}102}{G},$$

где V — объем 0,1 н. раствора двухромовокислого калия, пошедший на титрование, *мл*;

G — навеска испытуемого препарата, *г*;

0,028102 — количество железа сернокислого окисного, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора двухромовокислого калия, *г*.

Алюминат натрия

5.22. Алюминат натрия $NaAlO_2$ приготовляется растворением гидроокиси или окиси алюминия в растворе

едкого натра. Этот коагулянт представляет собой твердые куски белого цвета с перламутровым блеском в изломе. Алюминат натрия применяют также в виде раствора, содержащего до 32% Al_2O_3. Сухой товарный продукт содержит 55% Al_2O_3, 35% Na_2O и до 5% свободной щелочи NaOH. Алюминат натрия хорошо растворим в воде (37% при 20°С). Насыпной вес равен 1,2—1,8 *т/м*³.

Алюминат натрия можно применять как самостоятельный коагулянт и как вспомогательный. Алюминат натрия рекомендуется применять вместе с сернокислым алюминием

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaAlO_2 + 12\,H_2O \rightarrow 8\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4.$$

Дозы алюмината натрия обычно составляют от $^1/_{20}$ до $^1/_{10}$ дозы $Al_2(SO_4)_3$. Их нужно подбирать так, чтобы получалась величина pH, при которой в воде остается минимальное количество растворенного алюминия.

Вводить в воду алюминат натрия рекомендуется за 1 *мин* до введения сернокислого алюминия.

Оксихлорид алюминия

5.23. Оксихлорид алюминия $(Al_2(OH)_5Cl)\cdot 6H_2O$ приготовляется растворением свежеосажденной гидроокиси алюминия в 0,5—1%-ных растворах соляной кислоты. Он представляет собой зеленоватые кристаллы с содержанием 40—44% Al_2O_3 и 20—21% NaCl. Выпускается в виде 35%-ного раствора.

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ

6.1. Вспомогательные средства коагулирования применяют для интенсификации процессов агломерации коллоидных частиц, загрязняющих воду и добавленных для очистки воды коагулянтов, в частности для более быстрого укрупнения хлопьев гидроокисей алюминия и железа.

Полиакриламид

6.2. Полиакриламид ПАА применяют для интенсификации процессов осветления и обесцвечивания воды и улучшения качества ее очистки.

Полиакриламид — это флокулянт, т. е. вещество, ускоряющее слипание агрегативно-неустойчивых частиц и

повышающее прочность хлопьев. Его применяют в виде добавки к воде, обработанной обычным минеральным коагулянтом. В ряде случаев при обработке очень мутных вод, содержащих грубодисперсные частицы, может быть осуществлена интенсификация процессов осветления воды с помощью одного полиакриламида или путем ввода полиакриламида перед коагулянтом.

Применение полиакриламида позволяет:

в камерах хлопьеобразования и отстойниках ускорить образование хлопьев и осаждение взвешенных частиц, улучшить эффект осветления и увеличить скорость движения воды;

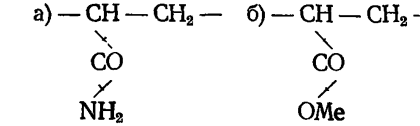
в осветлителях со взвешенным осадком увеличить концентрацию взвешенного слоя, сделать его более устойчивым и тяжелым, уменьшить вынос взвешенных веществ, увеличить скорость восходящего потока;

на фильтрах и контактных осветлителях увеличить время защитного действия, улучшить качество фильтрата, повысить скорость фильтрации, сократить расход промывной воды.

Кроме того, полиакриламид позволяет уменьшить количество остаточного алюминия или железа в очищенной воде и в некоторых случаях снизить их дозу коагулянта.

6.3. Технический полиакриламид представляет собой прозрачный, вязкий, желто-зеленый гель, содержит 4—9% активного продукта (полимера), а также некоторое количество примесей (гипс или сульфат аммония) мономера.

Молекула полимера состоит из звеньев амида (а) и солей акриловой кислоты (б)



Обработка воды полиакриламидом не изменяет вкусовых качеств воды и ее активной реакции pH.

Технический полиакриламид затвердевает при температуре ниже 0°С. На воздухе из полиакриламида испаряется вода и он превращается в тонкие и хрупкие пластины.

Хранить полиакриламид следует при плюсовой температуре.

Водные растворы технического полиакралимида не обладают заметными коррозионными свойствами. Хранение этих растворов допускается в течение 20 дней. Полиакриламид вводят в воду, как правило, после коагулянта. Необходимое время разрыва рекомендуется определять экспериментально. Необходимо обеспечивать хорошее перемешивание полиакриламида с обрабатываемой водой.

Необходимые дозы полиакриламида зависят от способа его применения, качества обрабатываемой воды, типов и параметров очистных сооружений.

При применении полиакриламида перед действующими фильтрами и контактными осветлителями выбор дозы производится опытным путем на сооружениях. При этом основными показателями эффективности применения ПАА являются качество фильтрата, длительность фильтрации и расход промывной воды.

При применении полиакриламида перед сооружениями первой ступени (отстойники, осветлители со взвешенным осадком) дозы его могут определяться пробным флокулированием (по эффекту осветления воды).

6.4. Содержание мономера-акриламида в техническом продукте основано на присоединении брома по реакции

$$CH_2 = CH - CONH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CHBr - CoNH_2.$$

Бром получают из бромистого и бромноватокислого калия

$$KBrO_3 + 5\,Br + 6\,HCl \rightarrow 6\,KCl + 3\,H_2O + 3Br_2.$$

Избыток брома выделяет йод из йодистого калия, который оттитровывают гипосульфитом

$$2\,KJ + Br_2 \rightarrow 2\,KBr + J_2;$$

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Для анализа используются следующие реактивы:

1) бромид — броматная смесь (1,67 *г* бромноватокислого и 6 *г* бромистого калия растворяют в воде и доводят до 1 *л*);
2) соляная кислота ($d = 1{,}14 \div 1{,}19$);
3) раствор йодистого калия, 20%-ный;
4) раствор тиосульфата натрия, 0,01 н.;
5) раствор крахмала, 0,2%-ный.

6.5. Для определения в колбу с притертой пробкой на 100 *мл* наливают 50 *мл* 0,1%-ного раствора ПАА, быстро прибавляют 10 *мл* бромид-броматной смеси и 2 *мл* концентрированной соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают взбалтыванием и ставят на 10 *мин* в темное место. В колбу быстро вливают 1 *мл* 20%-ного раствора йодистого калия. Выделившийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата, прибавляя в конце титрования в качестве индикатора несколько капель 0,2%-ного раствора крахмала.

Проводят контрольное титрование бромит-броматной смеси, для чего берут 50 *мл* дистиллированной воды и вводят те же реактивы.

Содержание мономера A в % в техническом продукте рассчитывают по формуле

$$A = \frac{(n_1 - n_2)\, н \cdot 35{,}5 \cdot 100}{V G},$$

где n_1 — количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование раствора полиакриламида, *мл*;

n_2 — количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование бромид-броматной смеси (контрольная проба), *мл*;

н. — нормальность раствора тиосульфата натрия;

35,5 — количество акриламида, эквивалентное 1 *мл* 1 н. раствора тиосульфата натрия, *мг*;

V — объем раствора полиакриламида, взятый для определения, *мл*;

C — содержание полимера в растворе, *мг/мл*.

Вискозиметрическое определение содержания полиакриламида в рабочих растворах основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема рабочего раствора.

6.6. При определении используют капиллярный вискозиметр (диаметр капилляра 0,8—1,0 *мм*). Вискозиметр помещают в термостат, где поддерживается температура 20±0,1°С.

Отбирают пипеткой 10—15 *мл* рабочего раствора, объем которого должен быть постоянным во всей серии опытов, и вводят в нижний шарик широкого колена.

Надев каучуковую трубку на конец узкого колена, засасывают раствор из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив верхний шарик, раствор поднялся немного выше метки.

Затем дают раствору свободно вытекать, начиная отсчет с момента прохождения его через верхнюю метку и заканчивая при прохождении через нижнюю.

Вязкость рабочего раствора μ в *ст* вычисляют по формуле

$$\mu = tK,$$

где t — время истечения, *сек*;

K — константа прибора (дана в прилагаемом к вискозиметру паспорте).

Если константа вискозиметра неизвестна, то определяют время истечения через капилляр дистиллированной воды при 20°С и вязкость рабочего раствора μ в *ст* вычисляют по формуле

$$\mu = \mu_0 \frac{t}{t_0},$$

где μ_0 — вязкость воды при 20°С, *ст* ($\mu_0 = 1{,}0068$).

Для определения концентрации рабочих растворов полиакриламида предварительно необходимо построить калибровочные кривые зависимости вязкости от концентрации полиакриламида.

Калибровочные кривые должны проверяться для каждой новой партии полиакриламида.

Так как растворы полиакриламида обладают структурной вязкостью и не подчиняются закону Пуазейля, то измерения вязкости должны производиться с одним капилляром.

Активированная кремнекислота

6.7. Активированную кремнекислоту готовят на водоочистных станциях непосредственно перед введением в воду из раствора силиката натрия (жидкого стекла) путем нейтрализации 70—85% его щелочности. 1%-ный раствор жидкого стекла имеет щелочную реакцию (pH = $= 11 \div 12$), коллоидная кремнекислота в этих условиях не образуется.

При нейтрализации, например, серной кислотой силикат натрия переходит в метакремневую кислоту

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SiO_3 + Na_2SO_4.$$

Метакремневая кислота гидролизуется с образованием $Si(OH)_4$, полимеризация которого постепенно приводит к образованию отрицательно заряженного коллои-

да — активированной кремнекислоты. Коллоидные частицы этой кремнекислоты при добавлении к воде, обработанной коагулянтами, способствуют коагуляции положительно заряженных коллоидов гидрата окиси алюминия, основных сульфатов алюминия или гидрата окиси железа.

Применение активированной кремнекислоты целесообразно в тех случаях, когда в воде, обрабатываемой коагулянтами, содержится недостаточное количество отрицательно заряженных коллоидов или многовалентных анионов для обеспечения интенсивной коагуляции. Активированная кремнекислота улучшает также коагуляцию при низкой температуре воды. Целесообразность применения активированной кремнекислоты для улучшения обработки воды коагулянтами в каждом конкретном случае следует устанавливать экспериментально пробной коагуляцией.

6.8. Для активирования кремнекислоты могут быть использованы различные активаторы. Во всех случаях их действие сводится к получению золей отрицательно заряженных коллоидов кремневой кислоты аналогично указанной выше реакции с серной кислотой.

Таблица 28

Способ получения активированной кремнекислоты

Реагент	Химическая реакция
Серная кислота	$Na_2O\ n\,SiO_2 \cdot m\,H_2O + H_2SO_4 \rightarrow n\,SiO_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4$
Сернокислый алюминий	$3(Na_2O\ n\,SiO_2\ m\,H_2O) + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 3(n\,SiO_2 \cdot H_2O) + Al_2O_3\ 3H_2O + 3Na_2SO_4$
Хлор	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$ $Na_2O \cdot n\,SiO_2\ m\,H_2O + HOCl + HCl \rightarrow n\,SiO_2\ H_2O + NaOCl + NaCl$
Углекислый газ (топочные газы)	$Na_2O\ n\,SiO_2\ m\,H_2O + CO_2 \rightarrow n\,SiO_2\ H_2O + Na_2CO_3$
Сернокислый аммоний	$Na_2O\ n SiO_2\ m H_2O + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow n SiO_2 \cdot H_2O + 2\,NH_4OH + Na_2SO_4$
Двууглекислая сода	$Na_2O\ n SiO_2\ m\,H_2O + 2NaHCO_3 \rightarrow n\,SiO_2\ H_2O + 2Na_2CO_3$

Химические реакции активирования кремнекислоты приведены в табл. 28, в которой раствор жидкого стекла обозначен $Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, а активированная кремнекислота обозначена $nSiO_2 \cdot H_2O$.

Выбор реагента для активирования кремнекислоты определяется возможностями данной водоочистной станции и экономическими соображениями.

На станциях, где применяется сернокислый алюминий в качестве коагулянта и хлор для обеззараживания воды, целесообразно использовать один из этих реагентов. Если необходимо производить хлорирование воды с аммонизацией, то можно применить активирование кремнекислоты сернокислым аммонием. В результате вода будет обогащаться ионами NH_4.

Спустя некоторое время после прибавления активатора к раствору жидкого стекла, коллоидные частицы активированной кремнекислоты начинают коагулировать, теряя заряды, и получается гель. В результате этого кремнекислота теряет активность. Поэтому активированную кремнекислоту можно использовать только в течение нескольких часов после ее приготовления, но не раньше чем произойдет образование достаточного количества отрицательно заряженных коллоидных частиц.

Дозы активированной кремнекислоты подбирают пробной коагуляцией. Обычно они не превышают 10 *мг/л* SiO_2, чаще бывают в пределах 3—6 *мг/л*.

6.9. Анализ исходного жидкого стекла для определения содержания в нем SiO_2 и Na_2O производится по следующей методике.

6.10. При определении содержания окиси натрия применяются реактивы:

1) кислота соляная 0,1 н. раствор;
2) вода дистиллированная;
3) метиловый оранжевый (индикатор), 0,2%-ный раствор.

6.11. Для проведения испытания 1 *г* жидкого стекла помещают на часовое стекло и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*. Навеску смывают горячей водой, стакан емкостью 250—200 *мл* накрывают часовым стеклом и содержимое стакана после тщательного перемешивания кипятят в течение 10 *мин*. По охлаждении раствор титруют раствором соляной кислоты в присутствии 3—4 капель раствора метилового оранжевого до перехода окраски из желтой в бледно-розовую.

Содержание окиси натрия X_5 в % вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{V \cdot 0{,}0031 \cdot 100}{G},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, *мл*;

G — навеска жидкого стекла, *г*;

0,0031 — количество окиси натрия, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, *г*.

6.12. Для контроля за правильностью приготовления рабочего раствора жидкого стекла рекомендуется оттитровать его пробу, взятую в определенном объеме, раствором соляной кислоты известной нормальности.

В общем виде концентрация приготовленного рабочего раствора по SiO_2 в *г/л* определяется по формуле

$$SiO_2 = \frac{V\ 31\ b}{m\ c},$$

где *н.* — нормальность кислоты, идущей на титрование;

V — объем кислоты, пошедшей на титрование пробы, *мл*;

31 — эквивалентный вес SiO_2;

m — объем пробы приготовленного раствора жидкого стекла, взятой на титрование, *мл*;

b — содержание SiO_2 в исходном жидком стекле в весовых процентах;

c — содержание Na_2O в исходном жидком стекле в весовых процентах.

Необходимые концентрации рабочих растворов и их объемное соотношение определяются для каждой вновь поступающей на станцию партии жидкого стекла и сернокислого алюминия по описываемой методике.

Для наиболее быстрого установления соотношения реагентов определение проводят с одним раствором жидкого стекла и четырьмя растворами сернокислого алюминия с различным содержанием Al_2O_3.

Наиболее целесообразно пользоваться раствором жидкого стекла с содержанием SiO_2, равным $1{,}6 \pm 0{,}1\%$.

Содержание Al_2O_3 в растворах сернокислого алюминия при работе с натриевым жидким стеклом должно равняться 0,75—1%.

Для определения соотношения компонентов 10 *мл* раствора жидкого стекла разбавляют дистиллированной

водой до 100 *мл* и оттитровывают растворами сернокислого алюминия до исчезновения малиновой окраски.

Это титрование позволяет определить соотношение между раствором жидкого стекла и каждым из четырех растворов сернокислого алюминия.

Раствор жидкого стекла смешивают с каждым из четырех растворов сернокислого алюминия в найденных соотношениях в лабораторной мешалке при интенсивном перемешивании порядка 1500 *об/мин* в течение 2 *мин*.

После перемешивания полученные золи переливают в пробирки и определяют время их застудневания.

Застудневший золь не должен течь при наклоне пробирки.

Для активизации в производственных условиях выбирают такое соотношение реагентов, при котором время застудневания равно 6—8 *ч*. Если процесс застудневания четырех исследованных золей выходит за пределы этого времени, то подбор соотношений реагентов должен быть продолжен с измененной концентрацией раствора сернокислого алюминия.

Для увеличения времени застудневания следует пользоваться более разбавленными растворами сернокислого алюминия, для сокращения времени застудневания — более концентрированными. Необходимые концентрации рабочих растворов реагентов и их соотношение уточняются при работе на производственной установке.

Флокулянт ВА-2

6.13. Флокулянт ВА-2 — водорастворимый полиэлектролит, катионный поли (4-винил-N-бензилтриметиламмоний хлорид).

ВА-2 коагулирует высокодисперсные взвешенные твердые частицы, связывает находящиеся в воде органические гумусовые вещества, не токсичен и может быть использован и без коагулянта.

Дозы флокулянта ВА-2 выбираются опытным путем.

Флокулянт ВА-2 может быть использован в сочетании с сернокислым алюминием и один без коагулянта.

Метод определения малых концентраций флокулянта ВА-2 основан на реакции между поли (4-винил-N-бензилтриметиламмонийхлоридом) и бромкрезоловым пурпуровым при pH=8,2 с образованием окрашенной соли.

По интенсивности окраски, измеренной фотоэлектроколориметром, определяется содержание ВА-2 в растворе.

Для определения готовятся следующие реактивы:

1) бромкрезоловый пурпуровый, 0,1 *г* индикатора растворяют в нескольких миллилитрах 1 н. раствора NaOH, добавляют дистиллированной воды до 100 *мл*. Устанавливают pH=8,2, добавляя несколько капель 1 н. H_2SO_4. Объем доводят до 150 *мл*. При определениях важно добавлять одинаковое количество раствора к испытуемому и контрольному растворам;

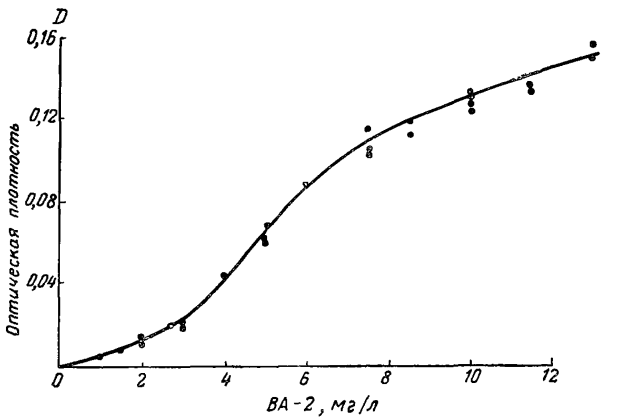


Рис 22 Калибровочная кривая для определения ВА-2

2) буферный раствор к 950 *мл* $^1/_{15}$ *М* раствора Na_2HPO_4 приливают 50 *мл* $^1/_{15}$ *М* раствора NaH_2PO_4, pH=8,2.

6.14. Определение ведется на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57. Для построения калибровочной кривой в колбах на 100 *мл* с притертыми пробками готовят по 50 *мл* растворов ВА-2, содержащих 1,5; 2; 3; 5; 7; 10; 13 *мг/л* полимера. Контрольный раствор — 50 *мл* дистиллированной воды, не содержащей ВА-2. К каждому раствору добавляют 1,25 *мл* бромкрезолового пурпурового и 2,5 *мл* буферного раствора, после тщательного перемешивания измеряют оптическую плотность раствора по отношению к контрольному на приборе ФЭК-Н-57 при λ=610

нм (светофильтр № 7). Определение повторяют 2—3 раза на разных пробах. По полученным точкам строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание ВА-2 в растворе, а на оси ординат — оптическую плотность (рис. 22).

Для определения содержания ВА-2 в испытуемой воде к 50 *мл* исследуемого раствора, содержащего 1,5—13 *мг/л* ВА-2, добавляют указанные выше количества реагентов, и после перемешивания измеряют оптическую плотность раствора по отношению к контрольному раствору, не содержащему ВА-2.

Если исследуемый раствор содержит взвешенные вещества, то их предварительно удаляют центрифугированием в течение 10 *мин* при 7000—9000 *об/мин* на центрифуге ЦЛН-2. Оптическую плотность растворов после центрифугирования, измеренную при λ=610 *нм,* вычитают из полученных при определении ВА-2 показаний.

Концентрацию полимера в растворе находят по графику, представленному на рис. 22.

Флокулянт ВА-2 в количестве менее 1,5 *мг/л* может быть определен при предварительном выпаривании воды. Выпаривание производят в фарфоровой чашке на водяной бане.

Метод применим для определения содержания флокулянта ВА-2 в растворе в пределах 1,5—13 *мг/л.* Более высокие концентрации могут быть определены разбавлением раствора. Меньшие концентрации полимера определяются после предварительного выпаривания.

7. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ УМЯГЧЕНИИ, ПОДЩЕЛАЧИВАНИИ И СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

При реагентном умягчении применяют известь, соду, едкий натр, тринатрийфосфат.

Известь строительная

7.1. Известь строительная (ГОСТ 9179—70) изготовляется путем обжига известняков, доломитов, мела или доломитизированных известняков при 900—1200°С. Она состоит из окиси кальция CaO и примесей (недожог $CaCO_3$, окись магния MgO, песок, глина). Различают негашеную известь: комовую в виде кусков и молотую, по-

лучаемую в результате размола комовой. Под воздействием воды известь «гасится» — гидратируется. Реакция идет с выделением тепла и заканчивается образованием гашеной извести — гидрата окиси кальция

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2.$$

При гашении извести с избытком воды (до 3,5 $м^3/т$) образуется известковое тесто — масса тестообразной консистенции. При гашении 1 $т$ комовой извести образуется от 1,6 до 2,2 $м^3$ известкового теста. При гашении извести без избытка воды (0,7 $м^3/т$) образуется известь-пушонка, представляющая собой тонкий порошок. В зависимости от содержания в извести окиси магния различают известь кальциевую (содержание MgO не более 7%) и магнезиальную (содержание CaO не более 7%). Тонкость помола молотой извести должна быть такой, чтобы 85% ее проходило через сито с размером ячеек 0,085 *мм*, а вся известь проходила через сито с размерами ячеек 0,21 *мм*.

Данные о растворимости извести (считая на CaO) при различных температурах воды приведены в табл. 29.

Таблица 29

Растворимость извести в воде

Температура воды, °С	Растворимость CaO, *мг/л*	Температура воды, °С	Растворимость CaO, *мг/л*
0	1430	50	950
10	1330	60	860
20	1230	70	760
30	1130	80	670
40	1040	100	490

В связи с малой растворимостью извести в воде ее часто дозируют в воду не в виде раствора, а в виде суспензии, называемой известковым молоком, концентрация CaO в котором может достигать 10—15% по весу. Данные о плотности известкового молока, приготовленного из извести, содержащей 50—60% CaO, приведены в табл. 30.

7.2. Для определения качества извести по суммарной активной части CaO и MgO отбирают из полученной партии среднюю пробу, измельчают и хорошо перемешивают. От отобранной пробы отвешивают 28 *г* и гасят небольшим количеством дистиллированной воды в стакане.

Таблица 30

Удельный вес и концентрация известкового молока при температуре 20°С

Содержание CaO		Удельный вес известкового молока, *г/мл*	Содержание $Ca(OH)_2$, % по весу
г/л	% по весу		
10	0,99	1,009	1,31
20	1,96	1,017	2,59
30	1,93	1,025	3,87
40	3,88	1,032	5,13
50	4,81	1,039	6,36
60	5,74	1,046	7,58
70	6,65	1,054	8,79
80	7,54	1,061	9,96
90	8,43	1,068	11,14
100	9,30	1,075	12,29
120	11,01	1,09	14,55
150	13,50	1,11	17,84

Если известь долго не растворяется, то стаканчик осторожно подогревают до того момента, пока все комочки не распадутся. После этого полученное тесто разбавляют дистиллированной водой и переносят без потерь в литровую мерную колбу. После охлаждения мерную колбу доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают, затем отмеряют из нее 10 *мл* содержимого и разводят его такой же водой в другой мерной колбе емкостью 100 *мл*. Эту колбу несколько раз встряхивают и берут из нее для титрования 10 *мл* раствора. Раствор титруют 0,1 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Количество миллилитров 0,1 н. HCl умножают на 10 и получают содержание активных CaO и MgO в извести в процентах.

7.3. Для определения крепости известкового молока пипеткой отбирают 1 *мл* хорошо перемешанного известкового молока, переносят его в мерную колбу емкостью 250 *мл*, добавляют около 100 *мл* дистиллированной воды, 1—2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. HCl. Число миллилитров израсходованной HCl, умноженное на 100, дает крепость молока в миллиграмм-эквивалентах на литр. Для более точного определения крепости известкового молока (по CaO) применяют сахарный метод.

Берут 50—100 *мл* свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды в коническую колбу, прибав-

ляют 10 *мл* известкового молока и несколько стеклянных бус, хорошо перемешивают, добавляют 5 *г* сахара (дисахарид), хорошо взбалтывают в течение 10—15 *мин*, прибавляют 3—5 капель фенолфталеина и титруют нефильтрованный раствор 1 н. соляной кислотой. Титровать нужно медленно по каплям, до исчезновения розового окрашивания. Число миллилитров 1 н. соляной кислоты, пошедшей на титрование 10 *мл* известкового молока, умноженное на 100, дает содержание активной CaO в миллиграмм-эквивалентах в литре.

Сода кальцинированная

7.4. Сода кальцинированная техническая Na_2CO_3 (ГОСТ 10689—70) по содержанию основного вещества и примесей выпускается трех сортов: 1-го, 2-го, 3-го; представляет собой мелкий гигроскопичный порошок белого цвета, содержащий в зависимости от сорта (по сухому веществу) соответственно: 98, 94, 91% Na_2CO_3; калия в пересчете на K_2O 2,3; 6,0; 8,5%; железа в пересчете на Fe_2O_3 0,02% (во всех сортах); нерастворимого в воде остатка 0,2% (во всех сортах) и влаги не более 1%.

Данные о растворимости соды в воде при различных температурах и плотности растворов Na_2CO_3 приведены в табл. 31.

Таблица 31

Растворимость кальцинированной соды в воде при различных температурах

Температура воды, °С	Растворимость безводной Na_2CO_3, %	Температура воды, °С	Растворимость безводной Na_2CO_3, %
0	6,4	30	29
10	11,2	40	33,2
20	17,8	50	32,2

Для определения кальцинированной соды в техническом продукте применяются следующие реактивы:

1) кислота соляная, 0,5 н. раствор;

2) метиловый оранжевый (индикатор), 0,1%-ный раствор;

3) вода дистиллированная.

7.5. Для проведения анализа 1 *г* соды, предварительно высушенной до постоянной массы при 105—110°С, взвешивают, помещают в коническую колбу вмести-

мостью 300 *мл*, растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до появления розово-оранжевой окраски.

Содержание общей щелочности X в % в пересчете на Na_2CO_3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{V\ 0{,}0265\ 100}{G},$$

где V — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл*;

0,0265 — количество Na_2CO_3, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора HCl, *г*;

G — навеска соды, *г*.

Натр едкий технический

7.6. Натр едкий технический представляет собой белую непрозрачную гигроскопическую массу, расплывающуюся на воздухе. При водоподготовке применяются марки А и Б с содержанием не менее 95—92% NaOH и не более 3—2,5% Na_2CO_3, 1,5—3,75% NaCl и 0,2% железа в пересчете на Fe_2O_3.

Данные о растворимости и плотности растворов едкого натра приведены в табл. 32 и 33.

Таблица 32

Растворимость едкого натра в воде при различных температурах

Температура воды, °С	Растворимость NaOH, %	Температура воды, °С	Растворимость NaOH, %
0	29,6	20	52
10	34	30	54
		40	56

Таблица 33

Удельный вес растворов едкого натра при температуре 20°С

Содержание NaOH		Удельный вес *г/мл*	Содержание NaOH		Удельный вес, *г/мл*
% по весу	*г/л*		% по весу	*г/л*	
1	10,1	1,01	6	63,9	1,065
2	20,4	1,02	7	75,31	1,076
3	30,95	1,03	8	86,9	1,087
4	41,7	1,04	9	98,8	1,098
5	52,7	1,05	10	110,9	1,109

7.7. Для определения содержания едкого натра в техническом продукте применяются реактивы:

1) кислота соляная, 1 н. раствор;
2) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;
3) барий хлористый, 10%-ный раствор;
4) вода дистиллированная, не содержащая CO_2. Готовится по ГОСТ 4517—65.

Перед определением с пробы едкого натра удаляют верхний выветрившийся слой, быстро взвешивают 20 *г* с точностью до 0,01 *г*. Затем навеску переносят в колбу емкостью 500 *мл* и растворяют в воде. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят объем его водой до метки и тщательно перемешивают. Получают раствор А.

25 *мл* раствора А отбирают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, приливают 300—400 *мл* воды, раствор охлаждают до комнатной температуры, затем доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают — раствор Б.

7.8. Для определения в коническую колбу емкостью 250 *мл* приливают пипеткой 25 *мл* раствора А или Б, приливают к нему 20 *мл* раствора хлористого бария (предварительно нейтрализованного по фенолфталеину) и титруют содержимое колбы 1 н. раствором соляной кислоты с индикатором фенолфталеином.

Содержание едкого натра в товарном продукте X вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}04 \cdot 500 \cdot 100}{G \cdot 25},$$

где V — объем 1 н. раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, *мл*;

0,04 — количество едкого натра, соответствующее 1 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты, *г*;

G — навеска едкого натра, взятая для приготовления раствора А или Б, *г*.

Соль поваренная пищевая (ГОСТ 13830—68)

7.9. Повареная соль выпускается с содержанием NaCl, считая на сухое вещество, не менее 98% (высший сорт), 97,5% (1-й сорт) и 96,5% (2-й сорт) и нерастворимых в воде веществ соответственно 0,2; 0,5 и 0,9%.

Растворимость NaCl при изменении температуры воды почти не изменяется и составляет около 26—27%.

Данные о плотности растворов NaCl приведены в табл. 34.

Таблица 34

Удельный вес растворов NaCl различной концентрации

Содержание NaCl		Удельный вес, *г/мл*	Содержание NaCl		Удельный вес, *г/мл*
% по весу	*г/л*		% по весу	*г/л*	
0	10,1	1,005	8	84,5	1,056
2	20,3	1,013	9	95,6	1,063
3	30,6	1,020	10	107,1	1,071
4	41,1	1,027	12	130	1,086
5	51,7	1,034	15	166	1,109
6	62,5	1,041	17	191	1,124
7	73,4	1,043	20	230	1,148

Кислота серная техническая H_2SO_4 (ГОСТ 2184—67)

7.10. Серная кислота — прозрачная бесцветная маслянистая жидкость, содержит от 75 до 94% H_2SO_4 в зависимости от вида кислоты (башенная, олеум, купоросное масло и др.). Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. Растворение серной кислоты в воде идет с большим тепловыделением, поэтому при приготовлении раствора серной кислоты ее следует тонкой струей при перемешивании вливать в воду. Совершенно недопустимо вливать воду в серную кислоту.

Удельные веса (плотность) растворов серной кислоты приведены в табл. 35.

Таблица 35

Удельный вес растворов серной кислоты при температуре 20°С

Содержание H_2SO_4		Удельный вес раствора, *г/мл*	Содержание H_2SO_4		Удельный вес раствора, *г/мл*
% по весу	*г/л*		% по весу	*г/л*	
0,5	5,03	1,003	9	95,32	1,059
1	10,05	1,005	10	106,6	1,066
2	20,24	1,012	15	165,3	1,102
3	30,55	1,018	20	227,9	1,139
4	41,00	1,025	25	294,6	1,178
5	51,58	1,032	30	365	1,219
6	62,31	1,038	40	521	1,303
7	73,17	1,045	50	697,5	1,395
8	84,18	1,052	70	1127	1,611

7.11. Соляная кислота — прозрачная жидкость желтоватого цвета без осадка и механических примесей. 1-й сорт содержит не менее 27,5% HCl и не более 0,4% серной кислоты в пересчете на SO_3, 0,03% Fe и 0,01% AS. 2-й сорт содержит также не менее 27,5% HCl, не более 0,6% серной кислоты в пересчете на SO_3; содержание Fe и As не нормируется.

Тринатрийфосфат $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (ГОСТ 201—58)

7.12. Тринатрийфосфат — кристаллы белого и желтоватого цвета. Содержание PO_4 в товарном продукте не менее 23,7%, а нерастворимых веществ не более 0,1%.

При определении содержания тринатрийфосфата в товарном продукте применяются реактивы:

1) кислота соляная, 0,1 н. раствор;
2) натрий хлористый,
3) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор,
4) натр едкий, 0,1 н. раствор;
5) метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор;
6) вода дистиллированная, не содержащая CO_2.

7.13. Для определения 10 *г* тринатрийфосфата взвешивают с точностью до 0,001 *г*, растворяют в небольшом объеме воды, не содержащей CO_2, в мерной колбе емкостью 500 *мл*, доводят объем раствора той же водой до метки и тщательно перемешивают.

25 *мл* раствора переносят в коническую колбу емкостью 200—250 *мл*, добавляют 10 *г* хлористого натрия, 5—6 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты до исчезновения розового окрашивания — V_1. Затем добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют той же кислотой до изменения окрашивания метилового оранжевого — V_2, после чего добавляют избыток (1 *мл*) кислоты, кипятят 2—3 *мин*, охлаждают без доступа CO_2, точно нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра до появления оранжевого окрашивания, затем раствор титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления розового окрашивания — V_3.

В случае отсутствия в тринатрийфосфате углекислого натрия и бикарбоната все три объема (с учетом нормальности) должны быть равны: $V_1 = V_2 = V_3$. Если этого не наблюдается, то содержание тринатрийфосфата X в % в пересчете на PO_4 вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_3 \cdot 0{,}009498 \cdot 500 \cdot 100}{G \cdot 25},$$

где V_3 — объем раствора едкого натра, пошедший на третье титрование, *мл*;

0,009498 — количество PO_4, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора едкого натра, *г*;

G — навеска тринатрийфосфата, *г*.

Гексаметафосфат натрия технический $(NaPO_3)_6$

7.14. Гексаметафосфат натрия является комплексным соединением $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$.

Гексаметафосфат натрия может быть получен путем нагревания фосфорнокислых солей NaH_2PO_4, $Na_2H_2P_2O_7$ или $NaNH_4HPO_4$ до температуры 700° С с последующим быстрым охлаждением расплавленной массы.

Образование гексаметафосфата натрия при этом происходит по следующей схеме:

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{250-505\ ^\circ C} (NaPO_3) \xrightarrow{505-607\ ^\circ C} (NaPO_3)_3 \xrightarrow{607-640\ ^\circ C} \rightarrow (NaPO_3)_4 \xrightarrow{640-700\ ^\circ C} (NaPO_3)_6.$$

В интервале температур 250—505° С образуется малорастворимая в воде соль $(NaPO_3)_3$ — триметафосфат натрия. Последний устойчив лишь до температуры 607° С и в пределах 607—640° С переходит в тетраметафосфат натрия $(NaPO_3)_4$. При дальнейшем нагревании до 700° С и быстром охлаждении расплавленной массы получается гексаметафосфат натрия $(NaPO_3)_6$.

Медленное охлаждение расплавленной массы приводит к обратному переходу гексаметафосфата в тетраметафосфат, а затем в триметафосфат натрия.

Наиболее распространенной из кислот фосфора является ортофосфорная кислота H_3PO_4, которая при длительном нагревании до 250—400° С в результате отщепления молекул воды последовательно образует пирофосфорную и метафосфорную кислоту по реакциям:

$$\underset{\text{ортофосфорная кислота}}{2H_3PO_4} \rightarrow \underset{\text{пирофосфорная кислота}}{H_4P_2O_7} + H_2O;$$

$$\underset{\text{пирофосфорная кислота}}{H_4P_2O_7} \rightarrow \underset{\text{метафосфорная кислота}}{2HPO_3} + H_2O.$$

Как сама метафосфорная кислота, так и ее соли в растворе и в расплавленном состоянии более или менее

полимеризованы, т. е. образуют из молекул одного и того же вещества более сложные частицы с удвоенным, утроенным и т. д. молекулярным весом. Они отвечают формуле $(HPO_3)_x$, где $x=2 \div 6$.

Одним из полимеров натриевой соли метафосфорной кислоты является гексаметафосфат натрия, представляющий собой стекловидную гигроскопическую соль, способную с течением времени расплываться во влажном воздухе.

При растворении гексаметафосфата натрия в природных водах, содержащих катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, и при избытке его по отношению к этим катионам образуются растворимые комплексные соединения, в которых атомы натрия в анионе гексаметафосфата обмениваются на атомы Ca^{2+}, Mg^{2+} и другие поливалентные катионы, содержащиеся в воде. В частности, для солей кальция, магния и двухвалентного железа формула образующихся с гексаметафосфатом натрия растворимых комплексных соединений имеет следующий вид:

$$Na_2[Ca_2(PO_3)_6];\quad Na_2[Mg_2(PO_3)_6];\quad Na_2[Fe_2(PO_3)_6].$$

Диссоциация этих соединений дает катионы Na^+ и комплексные анионы

$$[Ca_2(PO_3)_6]^{2-};\quad [Mg_2(PO_3)_6]^{2-};\quad [Fe_2(PO_3)_6]^{2-}.$$

Если в растворе не имеется избытка гексаметафосфата натрия по сравнению с поливалентными катионами, то идет образование малорастворимых соединений, например, типа гексаметафосфата кальция $Ca[Ca_2(PO_3)_6]$, в котором все ионы натрия замещены кальцием.

Гексаметафосфат кальция является малорастворимым соединением и при концентрациях более 100—150 *мг/л* выпадает из раствора, вызывая его помутнение.

Это соединение может быть легко переведено в растворимое состояние $Na_2[Ca_2(PO_3)_6]$, если добавить избыток гексаметафосфата натрия. В этом случае муть, которая образуется при избытке суспензии метафосфата кальция, исчезает и раствор становится прозрачным.

При подготовке воды гексаметафосфат натрия может применяться:

а) для предупреждения осаждения карбоната кальция $CaCO_3$ в водопроводных системах;

б) для предотвращения выделения осадка гидроокиси железа из вод, содержащих железо;

в) для растворения карбонатных и железистых отложений;

г) для борьбы с коррозией труб и насыщением вследствие этого воды соединениями железа.

Гексаметафосфат натрия хорошо растворим в воде. При температуре 20° С растворимость его равна 973,2 *г/л*. С повышением температуры растворимость его возрастет и при 80° С достигает 1744 *г/л*.

В водных растворах гексаметафосфат натрия гидролизуется, причем повышение температуры ускоряет гидролиз. Кислоты, введенные в растворы гексаметафосфата натрия, также ускоряют гидролиз, причем с увеличением концентрации кислоты гидролиз ускоряется. Наибольшее ускорение гидролиза вызывают соляная и азотная кислоты.

Конечным продуктом гидролиза является ортофосфат натрия. Раствор гексаметафосфата натрия с содержанием 3 *г/л* $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$, приготовленный на 12%-ной соляной кислоте, через 24 *ч* при 20° С гидролизуется полностью до ортофосфатов.

В водном растворе гексаметафосфат натрия диссоциирует по схеме

$$Na_2[Na_4(PO_3)_6] \rightleftarrows 2Na^+ + [Na_4(PO_3)_6]^{2-}.$$

При повторном нагревании переход из триметафосфата в гексаметафосфат натрия получить нельзя.

В зависимости от способа приготовления и чистоты исходных продуктов гексаметафосфат натрия может содержать некоторое количество примесей в виде нерастворимой взвеси, пирофосфата натрия (кислого или среднего), ортофосфатов железа, карбонатов и др.

Если имеется кислый пирофосфат натрия $Na_2H_2P_2O_7$, то водные растворы гексаметафосфата натрия имеют кислую реакцию. Средние соли пирофосфата и карбонаты сообщают растворам гексаметафосфата натрия щелочную реакцию.

Чистый гексаметофосфат натрия содержит обычно до 98%

$Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ и около 2% $Na_2H_2P_2O_7$.

Содержание метафосфатов в нем составляет 68—69% P_2O_5. Величина pH 1%-ного раствора чистого гексаметафосфата натрия колеблется в пределах 5,2—6,5.

В техническом гексаметафосфате натрия, изготовляемом Лопатинским фосфоритным рудником (г. Воскресенск Московской области), содержание метафосфатов эквивалентно 53—57% P_2O_5 или 70—71% $Na_2[Na_4 \cdot (PO_3)_6]$. 1%-ный раствор этого реагента содержит 0,05% нерастворимых примесей 0,04—0,06% железа. Величина pH 1%-ного раствора равна 6,8.

7.15. Если партия гексаметафосфата натрия доставлена в бидонах, бочках или банках, то содержание активной части нужно определять не менее чем в 3 бочках (бидонах или банках), если общее количество их менее 20 и в 5 бочках, бидонах или банках, если количество их превышает 20.

Из каждой бочки (бидона или банки) отбирают 0,5 *кг* продукта, распределяют его равным слоем на бумаге, делят крестообразными линиями на 4 части, отбирают из каждой части по 5 *г*, перемешивают отобранные порции и получают среднюю пробу.

Из средней пробы берут навеску 1 *г* и растворяют в 1 *л* дистиллированной воды. Растворение производят следующим образом: навеску высыпают в мерную литровую колбу, в которой имеется 200—300 *мл* дистиллированной воды, и встряхивают в течение 1—2 *ч* до полного растворения взятой навески. Затем доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и отбирают 100 *мл* для определения содержания гексаметафосфата натрия в техническом продукте.

100 *мл* приготовленного описанным образом раствора помещают в коническую колбу емкостью 200—250 *мл* с притертой или резиновой пробкой и титруют, встряхивая колбу, 0,1 н. раствором хлористого бария $BaCl_2$ (12,216 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* дистиллированной воды) до появления опалесценции (слабой мути). 1 *мл* 0,1 н. раствора $BaCl_2$, израсходованного на титрование, соответствует 10,15 *мг* гексаметафосфата натрия, выраженного в P_2O_5.

Содержание гексаметафосфата натрия (активной части) X в % в исследуемом продукте вычисляется по формуле

$$X = n \cdot 10{,}15,$$

где n — количество 0,1 н. раствора $BaCl_2$, пошедшего на титрование, *мл*.

7.16. Метафосфаты в воде определяют по разности между содержанием фосфатов в двух пробах:

1) обработанной крепкой азотной кислотой для превращения метафосфатов в ортофосфаты (в этой пробе определяют суммы мета- и ортофосфатов);

2) необработанной крепкой азотной кислотой, в которой определяются только ортофосфаты.

При анализе применяются следующие реактивы:

1) соляная кислота, разбавленная 1:11;
2) раствор метилового оранжевого, 0,1%-ный;
3) азотная кислота, разбавленная 1.1;
4) раствор аммиака, 20—24%-ный.

7.17. Для определения к 50 *мл* прозрачной исследуемой воды прибавляют каплю метилового оранжевого и подкисляют соляной кислотой 1·11 до перехода окраски в золотисто-оранжевую. Прибавляют 15 *мл* азотной кислоты 1:1 и кипятят в течение 15 *мин*, охлаждают и нейтрализуют раствором аммиака до слабокислой реакции. Затем определяют фосфаты следующим образом: в цилиндр Генера № 1 наливают пробу воды после нейтрализации и доводят дистиллированной водой до 100 *мл*.

В цилиндр Генера № 2 помещают стандартный раствор фосфата калия, разбавленный дистиллированной водой до 50 *мл* В цилиндр № 1 при перемешивании вводят 4 *мл* молибденовокислого аммония и 0,5 *мл* хлористого олова, а в цилиндр № 2 вводят 2 *мл* молибденовокислого аммония и 0,25 *мл* хлористого олова. Через 2—5 *мин* жидкость из цилиндра № 1 сливают через кран до 52 *мл* и колориметрируют, как при определении ортофосфатов.

Сумму фосфатов $\Sigma_ф$ в *мг/л*, считая на P_2O_5, рассчитывают по формуле

$$\Sigma_ф = \frac{0{,}05 n a 1000}{b \cdot 50} 2,$$

где 0,05 — коцентрация фосфатов в стандартном растворе, выраженная в P_2O_5, *мг/мл;*

n — количество стандартного раствора, помещенного в цилиндр № 2, *мл;*

a — высота столба жидкости в цилиндре № 2, *см;*

b — высота столба жидкости в цилиндре № 1, *см;*

50 — объем исследуемой воды, взятой для определения, *мл.*

Если в исследуемой воде фосфатов содержится более 2 *мг/л*, то получается слишком темная окраска и необходимо произвести предварительное разбавление исследуемой воды дистиллированной.

По разности между суммой фосфатов $\Sigma_ф$ и ортофосфатами определяют метафосфаты.

7.18. Для определения ортофосфатов 50 *мл* исследуемой воды, свободной от взвеси и окраски, помещают в цилиндр Генера № 1 и при перемешивании добавляют туда 2 *мл* раствора молибденовокислого аммония и по 0,25 *мл* хлористого олова.

В цилиндр Генера № 2 вводят от 0,1 до 1 *мл* стандартного раствора фосфата калия (в зависимости от содержания фосфатов в исследуемой воде), разбавляют дистиллированной водой до 50 *мл* и при перемешивании вводят туда такое же количество реактивов, как в цилиндре № 1. Через 2—5 *мин* растворы колориметрируют, выравнивая окраски в цилиндрах с помощью кранов, выпуская часть раствора из цилиндра с более интенсивной окраской.

Содержание ортофосфатов X в *мг/л* в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0{,}05\, n\, a \cdot 1000}{b \cdot 50},$$

где 0,05 — концентрация фосфатов в стандартном растворе, выраженная в P_2O_5, *мг/мл*;

n — количество стандартного раствора фосфата калия, помещенного в цилиндр № 2, *мл*;

a — высота столба жидкости в цилиндре № 2, *см*;

b — высота столба жидкости в цилиндре № 1, *см*.

8. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПРОЧИХ ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Натрий кремнефтористый технический (ГОСТ 87—66)

8.1. Натрий кремнефтористый технический Na_2SiF_6 — мелкий кристаллический порошок белого цвета, иногда с серым или желтоватым оттенком. Высший, 1-й и 2-й сорта содержат соответственно не менее 98, 95 и 93% Na_2SiF_6, не более 1% влаги и не более 0,1—0,15% свободной кислоты в пересчете на HCl. Растворимость в воде при 20°С 0,7% и при 40°С 1%. Используется для фторирования воды.

8.2. При определении содержания кремнефтористого натрия в техническом продукте применяются реактивы:

1) натр едкий 0,5 н. раствор;

2) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;

3) вода дистиллированная, не содержащая CO_2.

Для определения 1 *г* кремнефтористого натрия взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 100 *мл* горячей воды, 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором едкого натра до появления розового окрашивания, после чего содержимое колбы нагревают до кипения и снова титруют до исчезающего розового окрашивания.

Отмечают число миллилитров едкого натра, пошедшее на титрование кремнефтористого натрия и свободной кислотности.

Количество едкого натра V_1 в *мл*, отнесенное к 100 *г* кремнефтористого натрия и приведенные к 0,5 н. раствору, вычисляют по формуле

$$V_1 = \frac{V\ 100}{G},$$

где V — объем 0,5 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование, *мл*;

G — навеска кремнефтористого натрия, *г*.

Содержание кремнефтористого натрия Na_2SiF_6 X в % вычисляют по формуле

$$X = (V_1 - V_2)0{,}0235,$$

где V_2 — количество 0,5 н. раствора едкого натра, соответствующее свободной кислотности (определение см. ниже), *мл*;

0,0235 — количество Na_2SiF_6, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. раствора едкого натра.

8.3. Для определения содержания свободной кислотности (в пересчете на HCl) применяются реактивы:

1) калий хлористый;

2) натр едкий, 0,1 н. раствор;

3) метиловый желтый, 0,1%-ный спиртовой раствор;

4) метиловый синий (медицинский препарат), 0,1%-ный спиртовой раствор;

5) смешанный индикатор, приготовленный из метилового желтого и метилового синего в отношении по объему 1 : 1 (сохраняют в темной склянке);

6) вода дистиллированная, не содержащая CO_2.

8.4. При определении 12—13 *г* кремнефтористого натрия помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, добав-

ляют 100—150 *мл* воды и 4—5 *г* хлористого калия. Содержимое колбы перемешивают, объем раствора доводят водой до метки, взбалтывают и фильтруют через двойной плотный фильтр. Отбирают 50 *мл* фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*, прибавляют 3—4 капли смешанного индикатора, который окрашивает испытуемый раствор в розово-фиолетовый цвет, и титруют из микробюретки 0,1 н. раствором едкого натра до перехода розово-фиолетового окрашивания в бесцветное с зеленоватым оттенком. Количество едкого натра V_2 в *мл*, соответствующее свободной кислотности, отнесенное к 100 *г* кремнефтористого натрия и приведенное к 0,5 н. раствору, вычисляют по формуле

$$V_2 = \frac{V_3\ 250\ 100}{5 \cdot 50\ G},$$

где V_3 — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование, *мл*;

G — навеска кремнефтористого натрия, *г*.

Содержание свободной кислотности X в % в пересчете на HCl вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V_3\ 0{,}00365\ 250\ 100}{G\ 50},$$

где 0,00365 — количество соляной кислоты, соответствующее 0,1 н. раствору едкого натра, *г*;

G — навеска кремнефтористого натрия, *г*.

Натрий фтористый технический (ГОСТ 2871—67)

8.5. Натрий фтористый — порошок белого или светло-серого цвета. Выпускают двух сортов: 1-го и 2-го, содержащих NaF соответственно не менее 95 и 80%, влаги не более 0,5 и 2% и нерастворимых в воде веществ не более 2% (для 1-го сорта). Растворимость при 20°С 41,7 *г/л*. Используется для фторирования воды.

8.6. При определении содержания соды и фтористого натрия в техническом продукте применяются реактивы:

1) калий хлористый;

2) кислота соляная, 0,25 н. раствор;

3) натрий гидрат окиси (натр едкий) 0,25 н. раствор;

4) смешанный индикатор: 0,1%-ный спиртовой раствор метиленовой сини и 0,1%-ный спиртовой раствор диметилового желтого смешивают в отношении 1 : 1 и хранят в темной склянке;

5) натрий кремнекислый. 60 *г* кремнекислого натрия растворяют при нагревании в 500 *мл* воды и фильтруют через фильтр с синей лентой;

6) золь. В коническую колбу вместимостью 250 *мл* помещают 5—10 *мл* концентрированной соляной кислоты, прибавляют 5—7 капель смешанного индикатора и приливают небольшими порциями раствор кремнекислого натрия до перехода окраски раствора из розово-фиолетовой в бесцветную с сероватым оттенком Полученный золь сохраняют при температуре 20°С Срок годности 2—3 суток.

8.7. Для определения содержания соды 0,5 *г* испытуемого фтористого натрия взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу вместимостью 250 *мл* и растворяют в 30 *мл* воды. Раствор нагревают до кипения и прибавляют 3—4 капли фенолфталеина. Если раствор остается бесцветным, значит фтористый натрий не содержит соды. Если же раствор окрашивается в розовый цвет, то к нему прибавляют 3—4 *мл* раствора соляной кислоты и избыток ее оттитровывают раствором едкого натра.

Раствор сохраняют для определения фтористого натрия.

Содержание Na_2CO_3 X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_1 - V_2\ 0{,}01325 \cdot 100}{G},$$

где V_1 — объем 0,25 н. раствора соляной кислоты, добавленной к раствору, *мл*;

V_2 — объем 0,25 н. раствора едкого натра, пошедший на обратное титрование, *мл*;

G — навеска фтористого натрия, *г*;

0,01325 — количество Na_2CO_3, соответствующее 1 *мл* 0,25 н. раствора соляной кислоты, *г*.

8.8. Для определения содержания фтористого натрия к раствору полученному после определения содержания соды, добавляют 35 *мл* раствора соляной кислоты, 7—10 *мл* золя и нагревают до температуры 80—90°С. Затем к раствору добавляют 3—4 *г* хлористого калия, охлаждают, прибавляют 5—6 капель смешанного индикатора и титруют раствором едкого натра до изменения окраски от фиолетовой в бесцветную со слабо-зеленоватым оттенком.

Содержание фтористого натрия X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{V - V_1 \cdot 0{,}01575 \cdot 100}{G},$$

где V — объем 0,25 н. раствора соляной кислоты, добавленный к испытуемому раствору, *мл*;

V_1 — объем 0,25 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование, *мл*;

G — навеска фтористого натра, взятая для определения содержания соды, *г*;

0,01575 — количество фтористого натрия, соответствующее 1 *мл* 0,25 н. раствора соляной кислоты, *г*.

Аммоний сернокислый или сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ (ГОСТ 3769—60)

8.9. Аммоний сернокислый представляет собой бесцветный кристаллический порошок. Содержит не менее 25% NH_3, а $(NH_4)_2SO_4$ — 97—98%. Наибольшие количества примесей в виде нерастворимых в воде веществ допускаются в пределах от 0,01 до 0,005%. Растворимость в воде 754 *г/л* при 20°С и 1033 *г/л* при 100°С. Применяется для аммонизации воды при ее обеззараживании и для снижения щелочности и солесодержания котловой воды при аммоний-натрийкатионировании.

При определении содержания сернокислого аммония в товарном продукте применяются реактивы:

1) вода дистиллированная, не содержащая углекислоты;

2) натрий едкий, 0,1 и 0,5 н. растворы;

3) фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор;

4) формалин, раствор 1 : 1, предварительно нейтрализованный по фенолфталеину 0,1 н. раствором едкого натра до появления неисчезающего в течение 20 *сек* розового окрашивания, наблюдаемого на фоне молочного стекла.

8.10. Для определения 1 *г* препарата взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу вместимостью 200 *мл*, растворяют в 40 *мл* воды, добавляют 25 *мл* формалина и титруют 0,5 н. раствором едкого натра до розового окрашивания раствора.

Содержание сернокислого аммония $(NH_4)_2SO_4$ X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}033038 \cdot 100}{G},$$

где V — объем 0,5 н. раствора едкого натра, пошедший на титрование, *мл*;

0,033038 — количество $(NH_4)_2SO_4$, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. раствора едкого натра, *г*;

G — навеска препарата, *г*.

Сульфит натрия технический (ГОСТ 903—66)

8.11. Сульфит натрия — бесцветные или желтые кристаллы с содержанием $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ не менее 91%, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ не более 2,5% и железа не более 0,03%. Хранить его следует в сухом помещении при t не выше 30°С. Применяется для дехлорирования воды и ее обескислороживания.

8.12. Для определения содержания сульфита натрия в товарном продукте применяются реактивы:

1) йод, 0,1 н. раствор;
2) кислота серная, 0,1 н. раствор;
3) тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор;
4) крахмал растворимый, 0,5%-ный раствор;
5) вода дистиллированная.

8.13. При определении 0,5 *г* продукта быстро взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу, в которую предварительно наливают 50 *мл* раствора йода и 25 *мл* раствора серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают, колбу закрывают пробкой и дают постоять в течение 5 *мин*. Избыток йода оттитровывают раствором серноватистокислого натрия до светло-желтого цвета, затем добавляют 2 *мл* раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски.

Содержание сульфита натрия X в % вычисляют по формуле

$$X = \frac{(50 - V) \, 0{,}012606 \cdot 100}{G},$$

где V — объем 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия, пошедший на титрование избытка раствора йода, *мл*;

0,012606 — количество кристаллического сульфита натрия, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора йода, *г*;

G — навеска сульфита натрия, *г*.

9. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЗАПАХОВ И ПРИВКУСОВ ВОДЫ

Окислители (хлор, озон, марганцовокислый калий)

9.1. Хлорирование и озонирование воды применяется для удаления из воды запахов, вызываемых жизнедеятельностью некоторых водорослей и микроорганизмов. При этом следует иметь в виду, что недостаточная доза окислителя — хлора или озона — может не только не снизить присущий воде запах или привкус, но и усилить его.

Вызывая гибель микроорганизмов, окислитель может освободить содержащиеся в них вещества, обусловливающие привкусы и запахи воды. Увеличив дозу хлора, можно окислить эти вещества.

Применение хлора для удаления из воды запахов и привкусов не всегда дает положительный эффект. Например, окислительный потенциал хлора оказывается недостаточным для окисления трудноокисляющихся продуктов жизнедеятельности актиномицетов, обусловливающих землистый запах в воде. При наличии в хлорированной воде фенолов возможно образование с хлором хлорфенолов, обладающих резким хлорфенольным запахом.

Поэтому хлорирование неприменимо в тех случаях, когда в воде имеются запахи, обусловленные присутствием в ней фенолов.

Так как при хлорировании из воды удаляются не все запахи и привкусы, возможность применения хлора для этой цели и доза его должны устанавливаться пробным хлорированием воды в лабораторных условиях. Для этого в ряд проб воды в стеклянных цилиндрах вводят последовательно увеличивающиеся дозы хлора (в виде хлорной воды). В первую пробу вводят 0,2 *мг/л* хлора, а в каждую следующую на 0,1 *мг/л* больше. После перемешивания воды с хлором пробы оставляют на 30 *мин*, затем определяют интенсивность запаха и привкуса в воде каждой из проб. Минимальную дозу хлора, снизившую

запахи и привкусы в воде до желаемых пределов, принимают за расчетную.

Иногда при пробном хлорировании воды появляется хлорный запах, который маскирует ее естественный запах.

Для того чтобы выяснить, удаляет ли хлорирование естественный запах или только маскирует его, необходимо после пробного хлорирования дехлорировать воду. В лабораторных условиях это наиболее просто сделать введением в воду раствора сернистого натрия Na_2SO_3 или тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Для предотвращения появления хлорфенольного запаха при хлорировании воды можно применять:

1) перехлорирование воды для окисления фенола в малеиновую кислоту;

2) преаммонизацию воды, т. е. введение в нее до хлорирования аммиака или аммонийных солей для связывания хлора в хлорамины, не образующие с фенолами хлорфенолов.

Перехлорирование воды следует вести так, чтобы продолжительность контакта воды с хлором была не менее 2—3 *ч*. В ряде случаев при перехлорировании воды для разрушения природных веществ, придающих воде неприятные привкусы и запахи, целесообразно применять комбинированную обработку воды хлором и марганцовокислым калием $KMnO_4$. Хлор, окисляя большую часть органических загрязнений воды, снижает необходимую для удаления запахов и привкусов дозу $KMnO_4$ до 0,3—0,5 *мг/л*.

Хлор в этом случае вводят перед отстойниками а марганцовокислый калий в виде 1%-ного раствора — перед фильтрами. В случае применения преаммонизации воды, содержащей фенол, аммиак или аммонийные соли вводят в воду раньше хлора из расчета 0,5—1 *г* NH_4 на одну часть введенного в воду хлора.

Так как при низких значениях pH образование хлораминов идет медленно, для предотвращения образования хлорфенолов преаммонизацию следует проводить при pH выше 7 с тем, чтобы связать хлор в хлорамины раньше, чем он успеет вступить в реакцию с фенолом.

Следует иметь в виду, что преаммонизация воды снижает бактерицидность хлора и его способность окислять органические вещества, обусловливающие цветность воды.

9.2. В тех случаях, когда перехлорированием не удается снизить запахи и привкусы воды в нужной степени, следует проверить возможность применения других окислителей — перманганата калия, двуокиси хлора и озона. Эти реагенты имеют то преимущество, что их избыток не сообщает воде неприятных запахов и привкусов.

Активированный уголь

9.3. Активный (или активированный) уголь является наиболее универсальным средством удаления из воды растворенных органических веществ, в частности веществ, обусловливающих запахи и привкусы воды.

Способность активных углей адсорбировать эти вещества определяет величиной удельной поверхности угля, его природой и методом активирования.

Выбор марки угля, который обеспечивает наиболее эффективное удаление из воды веществ, вызывающих запахи или привкусы воды, может быть осуществлен только опытным путем.

Сорбция веществ, придающих воде запах и привкусы, может осуществляться с помощью порошкообразного активного угля, вводимого в воду в сухом виде или в виде водной суспензии перед отстойниками или фильтрами, либо с использованием гранулированного активного угля, который загружают в напорные фильтры дезодораторы.

Из числа активных углей, выпускаемых в СССР для дезодорации воды, наиболее часто применяют березовый уголь БАУ, торфяной уголь ТАУ, косточковый уголь КАД или антрацитовый активный уголь.

Сорбционная способность порошкообразного активного угля возрастает с увеличением степени его измельчения. Она характеризуется фенольным числом угля.

Фенольным числом называется число миллиграммов активного порошкообразного угля, требуемого для снижения концентрации фенола в 1 *л* воды с 0,1 до 0,01 *мг* при перемешивании воды с активным углем в течение часа. Чем выше фенольное число угля, тем меньше его сорбционная способность в отношении фенола. Порошкообразные активные угли, применяемые на фильтровальных станциях для удаления из воды привкусов и запахов, должны иметь фенольное число не более 30; хорошие образцы активных углей имеют фенольное число менее 15.

Кроме того, сорбционная способность активированного угля может характеризоваться его активностью по йоду и метиленовой голубой.

Уголь должен удовлетворять следующим требованиям:

а) измельчение угля должно быть такое, чтобы остаток на сите (400 отверстий в 1 *см*^{2}) был не более 10%;

б) содержание золы не более 10%;

в) активность по йоду не менее 55%;

г) активность по метиловой голубой не менее 20%.

9.4. Для определения степени измельчения 25 *г* угля, высушенного при 140° С в течение 2—3 *ч*, просеивают через сито (400 отверстий в 1 *см*^{2}). Остаток на первом сите и на втором сите взвешивают и высчитывают в процентах к исходной навеске.

9.5. Для определения содержания золы 2 *г* абсолютно сухого угля взвешивают в фарфоровом тигле с верхним диаметром 400 *мм* и высотой 30 *мм* и прокаливают до постоянной массы.

Масса золы X в % равна:

$$X = \frac{a\ 100}{b},$$

где a — масса угля после прокаливания, *г*;

b — масса абсолютно сухого угля, взятого для прокаливания, *г*.

9.6. При определении активности угля по йоду активированный уголь высушивают до постоянной массы. Навеску угля 0,25 *г* заливают 25 *мл* 0,1 н. йода и закрывают пробкой. Взбалтывают в течение часа, а затем центрифугируют или отстаивают. Верхний слой сливают, отбирают пипеткой 5 *мл* и титруют 0,02 н. (или 0,1 н.) тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в присутствии крахмала.

Из раствора 0,1 н. йода также отбирают 5 *мл* и титруют тиосульфатом натрия той же нормальности, что и в первом случае.

Активность угля по йоду X в % рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(C_0 - C_1)\ 100}{C_0},$$

где C_0 — количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование йода, *мл*;

C_1 — количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование йода после реакции его с активированным углем, *мл*.

9.7. Для определения активности угля по метиленовой голубой 0,1—0,5 абсолютно сухого угля взбалтывается в пробирке с притертой пробкой с 25 *мл* 0,15%-ного раствора метиленовой голубой в течение 30 *мин*. После 10-минутного центрифугирования 5—10 *мл* прозрачного раствора исследуют колориметром Дюбоска. Конечная концентрация метиленовой голубой C_x в % определяется:

$$C_x = \frac{C_1 H_1}{H},$$

где H — высота столба аналитического раствора, *мл*;

H_1 — высота столба стандартного раствора, *мл*;

C_1 — концентрация стандартного окрашенного раствора, %.

Адсорбция углем веществ, обусловливающих запах воды, так же, как адсорбция хлора углем, подчиняется уравнению

$$A = KC\,1/n,$$

где A — количество вещества, адсорбированного 1 *г* активированного угля, *г*;

C — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в воде;

K и n — константы, зависящие от свойства активного угля и природы сорбируемого вещества.

Так как вещества, обусловливающие запах, нужно удалять как можно полнее, остаточная равновесная концентрация адсорбируемого вещества C_1, а следовательно, и адсорбированного A_1 всегда будут иметь очень малую величину. Поэтому при сорбции углем веществ, придающих воде запахи, сорбционная способность угля используется лишь в небольшой степени. Это дает возможность сорбировать тем же углем из воды избыточный хлор, что и предопределяет целесообразность предварительного перехлорирования воды перед обработкой ее углем для удаления запахов.

В этом случае можно ожидать окисления хлором веществ, обусловливающих запах воды после их сорбции углем, так как на поверхности активного угля создаются высокие концентрации как хлора, так и веществ, вызывающих запах воды. Увеличение же концентрации реа-

гирующих между собой соединений на поверхности активного угля повышает скорость окисления веществ, вызывающих привкусы и запахи воды.

Порошкообразный активный уголь взрывоопасен. Он способен к самовозгоранию. Поэтому его нужно хранить в специальном огнестойком сухом помещении в герметически закрытой таре. Через склад активного угля не должны проходить тепло- и паропроводы. Электрическая арматура не должна быть взрывоопасной.

Водную суспензию активного угля приготовляют в герметизированном баке с мешалкой. Уголь в таре подают в этот бак через специальный люк.

При введении в воду порошкообразного угля в виде суспензий последнюю готовят в количестве, необходимом для работы в течение не более 4 *ч*, так как сорбционная активность угля несколько снижается при длительном хранении в воде. Угольную суспензию вводят в обрабатываемую воду обычными дозаторами суспензий.

Транспортирование водной суспензии угля к месту ее введения в воду лучше всего осуществлять с помощью резиновых шлангов, в которых легко можно ликвидировать угольные пробки в случае их образования.

Порошкообразный активный уголь можно помещать в смеситель до введения в воду коагулянта или перед фильтрами.

Дозу угля при введении его в смеситель можно принять бóльшую, чем при введении его перед фильтрами, не опасаясь резкого снижения продолжительности фильтроцикла. Введенный в смеситель уголь улучшает процесс коагуляции и обесцвечивания воды, предотвращает загнивание осадка в отстойнике или осветлителе.

При дозировании угля перед фильтрами во избежание резкого уменьшения продолжительности фильтроцикла доза угля не должна превышать 5 *мг/л* при длительной обработке воды углем и 10—12 *мг/л* при кратковременном введении угля в случаях эпизодического появления в воде интенсивных запахов или привкусов.

Если указанные выше дозы угля, вводимые перед фильтрами, не обеспечат желаемого снижения запахов и привкусов воды, то следует перейти на дробное вве-

дение угля — часть угля вводить в смеситель, а остаток (но не более 5 *мг/л*) — перед фильтрами.

Фильтрование воды через гранулированный активный уголь обычно производят в напорных фильтрах. Для этой цели могут быть использованы выпускаемые промышленностью осветлительные или катионитовые фильтры.

10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ВОДЫ

Пробное хлорирование

10.1. Хлорирование воды производят жидким хлором или раствором хлорной извести.

Пробное хлорирование устанавливает рабочую дозу хлора, необходимую для окисления и обеззараживания воды.

10.2. При определении пробного хлорирования используется вода или раствор хлорной извести, 1 *мл* которой приблизительно равен 0,1—0,2 *мг* хлора. Хлорную воду с таким содержанием получают разбавлением концентрированной хлорной воды, полученной путем насыщения дистиллированной воды хлором из баллона.

Раствор хлорной извести готовят разбавлением более крепкого 3%-ного раствора, который приготовляется следующим образом. Отвешивают 30 *г* хлорной извести, переносят в фарфоровую ступку, растирают до полного удаления комочков, добавляют дистиллированной водой и смешивают до образования тестообразной массы, продолжая растирать, приливают воду и сливают в мерную литровую колбу. Ступку несколько раз споласкивают водой и сливают в ту же колбу, затем раствор хлорной извести доливают дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор хорошо перемешивают и переливают в бутыль с притертой пробкой. Когда осядут нерастворимые частички, осветленный, более прозрачный слой жидкости сливают сифоном в другую бутыль. Рабочий раствор готовят путем разбавления, исходя из содержания активного хлора. Определение содержания активного хлора в исходных и разбавленных растворах производят йодометрически.

10.3. Пробное хлорирование в лаборатории производят в бутылях объемом от 500 *мл* до 1000 *мл*, закрывающихся пробками. Дозы хлора для пробного хлорирования берут от 0,5 до 10 *мг/л*. В бутыли наливают

определенное количество исследуемой воды, предварительно взболтав ее, в каждую бутыль пипеткой прибавляют соответствующее количество раствора хлорной воды или раствора хлорной извести (титр которой предварительно устанавливают йодометрически), затем бутыли закрывают пробками и взбалтывают.

После 30-минутного контакта в каждой бутыли определяют остаточный хлор с о-толидином или йодометрически, цветность и хлор-ион. Рабочей дозой для хлорирования воды является та, которая после 30-минутного контакта дает удовлетворительные результаты по цветности воды и остаточному хлору.

Пробное коагулирование

10.4. Для лучшей очистки речная вода подвергается обработке коагулянтом, в качестве которого чаще всего употребляется сернокислый глинозем [сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]. Коагулянт обычно вводится в виде раствора определенной концентрации. В процессе коагулирования воды решающую роль играет выбор правильной дозы коагулянта, т. е. количества сернокислого глинозема, способного наилучшим образом очистить воду при данном ее составе. Выбор подходящей дозы коагулянта производится опытным путем в лабораторных условиях и носит название пробного коагулирования.

Опытное или пробное коагулирование воды производится в зависимости от условий эксплуатации раствором или навеской сухого мелкораздробленного коагулянта. Готовится 5%-ный раствор сернокислого глинозема. Перед употреблением этот раствор тщательно взбалтывается.

Если требуется произвести коагулирование сухим коагулянтом, необходимое количество его взвешивают на аналитических весах.

10.5. Пробное коагулирование производят в обычных пол-литровых склянках. Закрывают эти склянки резиновыми пробками. Количество склянок берут в зависимости от количества предполагаемых доз коагулянта: в среднем 6—10 склянок. В каждую из склянок наливают точно 500 *мл* исследуемой воды. Затем из пипетки добавляется требуемое количество раствора сернокислого глинозема (вместе с нерастворимыми частицами).

Доза коагулянта выражается количеством миллиграммов водного сернокислого глинозема, добавляемого на каждый литр воды. Обычно для пробного коагулирования берут дозы от 20 до 200 *мг/л* воды с интервалом в 20 *мг/л*.

10.6. В результате пробного коагулирования устанавливается оптимальная доза, т. е. доза, дающая наилучший эффект очистки воды. Оптимальной дозой называется та доза коагулянта, которая образует крупные хлопья, быстро оседающие на дно, и не дает опаловидной мути Вода, прокоагулированная этой дозой, после фильтрации должна обладать цветностью и мутностью, не превышающими установленные нормы.

Кроме оптимальной дозы, отмечается еще доза приемлемая, не дающая опаловидной мути, но образующая более мелкие хлопья, медленно оседающие на дно. Обычно для эксплуатации ограничиваются приемлемой дозой, так как процесс коагулирования и фильтрации на очистных сооружениях протекает успешнее, чем в лабораторных условиях. Затем все прокоагулированные пробы воды фильтруют через бумажный фильтр и в фильтрате определяют щелочность, мутность и цветность обычными методами, а также определяют остаточный алюминий. В случаях мягких вод, при которых возможно накопление Al-иона, для определения остаточного следует применять отстоенную (а не фильтрованную) воду. Те же определения производят в контрольной некоагулированной пробе воды.

В результате взаимодействия $Al_2(SO_4)_3$ с бикарбонатами содержание последних в воде уменьшается, а следовательно, и щелочность воды понижается. Одна и та же доза коагулянта при воде разного состава вызывает различное понижение щелочности. Поэтому при пробном коагулировании точно отмечается понижение щелочности, вызываемое 100 *мг/л* коагулянта.

Таблица 36

Дозы, *мг/л*	Щелочность, *мг-экв/л*	Понижение щелочности, *мг-экв/л*	Понижение, вычисленное на 100 *мг/л*, *мг-экв/л*	Средневычисленное на 100 *мг/л*
40	3,75	0,25	0,62	—
60	3,65	0,35	0,58	—
80	3,50	0,50	0,63	0,625
100	3,35	0,65	0,65	—
120	3,25	0,75	0,63	—

Пример расчета понижения щелочности при щелочности исходной воды 4 *мг-экв/л* приведен в табл. 36.

На основании этого понижения можно вычислить фактическую дозу коагулянта, определяя щелочность исходной и коатулированной воды.

Вычисление фактической дозы коагулянта по понижению щелочности можно произвести в том случае, когда нет известкования и предварительного хлорирования воды, а также при достаточном щелочном резерве исходной воды.

Пробное углевание воды

10.7. Как указывалось, активный уголь является универсальным средством удаления из воды растворенных органических веществ и, в частности, веществ, обусловливающих запахи и привкусы воды. При удалении этих веществ из воды их концентрацию нужно снизить до очень малых величин, при которых запах и привкус еще ощущаются. Концентрации различных веществ, при которых ощущается их запах или привкус в воде, неодинаковы. Поэтому доза угля, необходимая для снижения запаха и привкуса воды до норм, предусмотренных ГОСТ 2874—54 для различных источников водоснабжения, может быть установлена пробным углеванием в лабораторных условиях. Для этого каждая проба испытуемой воды в объеме не менее 1 *л* обрабатывается различными дозами (от 1 до 10 *мг/л*) активированного угля.

После часового контакта воды с углем пробы фильтруются через ватный тампон, предварительно промытый дезодорированной водой. Первые порции фильтрата сбрасываются. В последующих порциях определяется запах воды по пятибалльной системе при температуре 20 и 60°С. Приемлемой считается та доза активированного угля, которая снижает запах испытуемой воды до одного-двух баллов при 20°С и до двух баллов при 60°С.

Пробная хлораммонизация воды

10.8. Аммонизация воды, т. е. введение в воду аммиака в виде солей или газа, снижает запах свободного хлора, предупреждает образование хлорфенольного запаха и привкуса и в то же время стабилизирует хлор на более продолжительное время. Вследствие этого аммонизация воды начинает широко применяться при

очистке воды. Реакция между свободным хлором и аммиаком заключается в образовании хлораминов.

В практике аммонизации хлорированной воды решающую роль играют правильно взятые соотношения аммиака и хлора, а также порядок и интервал в последовательности введения реагентов. Выбор этих условий производится в лаборатории путем пробной аммонизации. Для этого берут серию проб воды, прошедшей все стадии очистки в объеме 0,5—3 *л* каждой пробы. Каждая проба воды хлорируется определенной дозой хлора в виде заранее приготовленного раствора хлорной воды или хлорной извести, активный хлор которого определяется йодометрически. Затем (или вначале, в зависимости от порядка введения) вводятся различные дозы аммиака в виде раствора аммония NH_4OH по установленной схеме соотношения аммиака к хлору 1:1; 1:2; 1:3; 1:5 и т. д.

10.9. Содержание аммиака в растворе определяется титрованием 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого.

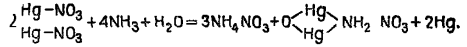
После выдержанного контакта воды с реагентами производится анализ воды, в которой определяются остаточный хлор с о-толидином или йодометрически и запах и привкус воды.

Опытные данные показали, что лучшими условиями обработки воды считаются те, которые дали полный эффект в стабилизации хлора, а также в снижении запаха хлора и других запахов воды.

Эти соотношения и порядок введения устанавливаются в эксплуатационных условиях аммонизации.

10.10. При определении содержания аммиака в 3—4 колбочки берут по 5 *мл* раствора NH_4OH и титруют из микробюретки 0,1 н. HCl с метиловым оранжевым до слабо-розового окрашивания. 1 *мл* 0,1 н. HCl соответствует 1,7 *мг* NH_3.

Баллоны с аммиаком, предназначенные для аммонизации воды, подвергают обязательному опробованию. Для опробования содержимого баллонов на аммиак применяют реактивную бумажку, пропитанную азотнокислой закисью ртути. Реактивная бумажка белого цвета от действия аммиака чернеет, так как нитрат одновалентной ртути с аммиаком дает меркурамидное соединение черного цвета. Реакция протекает по следующему уравнению:



10.11. В анализе применяются следующие реактивы:

1) азотная кислота. 1 *мл* крепкой азотной кислоты (уд. в. 1,4) доводят дистиллированной водой до 100 *мл*;

2) 2 *г* азотнокислой закиси ртути растворяют в 100 *мл* разведенной азотной кислоты (реактив № 1).

Для приготовления реактивных бумажек на аммиак предварительно промытые горячей дистиллированной водой и высушенные фильтровальные бумажки смачиваются 2%-ным раствором азотнокислой закиси ртути, после чего бумажки вновь высушиваются, режутся на небольшие полоски и сохраняются в банке из темного стекла с притертой пробкой.

10.12. При опробовании баллонов с аммиаком в аммиачную струю вносят белую реактивную бумажку, которая при действии аммиака окрашивается в черный цвет.

Определение стабильности воды

10.13. Стабильность воды определяется двумя методами:

а) карбонатными испытаниями (основной метод);

б) вычислением pH равновесного насыщения воды (вспомогательный метод).

Определение стабильности воды применяется:

а) для предварительного установления свойств воды в связи с изысканиями источника водоснабжения и проектированием устройств для улучшения качества воды;

б) для контроля свойств воды в процессе ее обработки с целью улучшения ее качества.

Пробу воды для определения ее стабильности отбирают из источника водоснабжения в количестве 2 *л*. Сосуды должны быть заполнены до верха и плотно закрыты пробкой. Анализ воды должен производиться не позднее чем через 1 *ч* с момента взятия пробы.

Если вода содержит значительное количество взвешенных веществ, то перед анализом исследуемая вода отстаивается в течение 1 *ч*.

10.14. Стабильность воды характеризует ее свойство не выделять и не растворять осадок карбоната кальция. Результаты анализа на стабильность выражаются в форме дроби, числителем которой является щелочность природной воды, а знаменателем — те же показатели после предельного насыщения воды карбонатом кальция.

Из доставленной пробы воды отбирают 100 *мл*, быстро титруют 0,1 н. соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Количество миллилитров 0,1 н. кислоты дает общую щелочность воды, выраженную в миллиграмм-эквивалентах на литр. Следующую пробу исследуемой воды в объеме 400 *мл* вливают в стеклянную банку, затем всыпают туда же 30 *г* карбоната кальция, банку плотно закрывают резиновой пробкой и устанавливают на качающуюся платформу шуттель-машины. Встряхивание воды с карбонатом кальция проходит в течение 1 *ч*.

При окисляемости воды выше 8—10 *мг/л* O_2 время встряхивания пробы воды увеличивается вдвое.

После осветления пробы производят фильтрование с помощью сифона. Отфильтрованную воду в объеме 100 *мл* титруют по метиловому оранжевому и определяют ее щелочность в миллиграмм эквивалентах на литр. Имея величину общей щелочности воды до и после встряхивания с карбонатом кальция, показатель стабильности исследуемой воды вычисляют по формуле

$$C_0 = \frac{Q}{S},$$

где Q — величина общей щелочности до встряхивания с карбонатом кальция, *мг-экв/л*;

S — величина общей щелочности после встряхивания ее с карбонатом кальция, *мг-экв/л*.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ВЕСА КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ, НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ

Вещество	Химическая формула	Количество эквивалентов в молекуле	Молекулярный вес	Эквивалентный вес
Кислота:				
соляная	HCl	1	36,46	36,46
серная	H_2SO_4	2	98,08	49,04
азотная	HNO_3	1	63,02	63,02
щавелевая	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	2	126,05	63,02
»	$C_2H_2O_4$	2	90,02	45,01
янтарная	$C_4H_6O_4$	2	118,05	59,02
уксусная	$C_2H_4O_2$	1	60,03	60,03
Едкий калий	KOH	1	56,11	56,11
Едкий натр	$NaOH$	1	40,01	40,01
Аммоний	NH_4OH	1	35,05	35,05
Аммиак	NH_3	1	17,03	17,03
Едкий барий	$Ba(OH)_2$	2	315,5	157,75
Негашеная известь	CaO	2	56,07	28,04
Гашеная известь	$Ca(OH)_2$	2	74,09	37,05
Сода	Na_2CO_3	2	106,00	53,00
Поташ	K_2CO_3	2	138,2	69,10
Углекислый кальций	$CaCO_3$	2	100,08	50,04

ПРИЛОЖЕНИЕ II

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС РАСТВОРОВ ЕДКОГО КАЛИ И ЕДКОГО НАТРА ПРИ 15°С

Удельный вес	Процент едкого кали	Процент едкого натра	Удельный вес	Процент едкого кали	Процент едкого натра
1,007	0,9	0,61	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,0	23,67
1,022	2,6	2,00	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,71	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,35	1,297	30,7	26,83
1,045	5,6	4,00	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,64	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,29	1,332	33,7	29,93
1,067	8,2	5,87	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,55	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,31	1,370	36,9	33,69
1,091	10,9	8,00	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,68	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,42	1,410	39,9	36,85
1,116	13,8	10,06	1,424	40,9	37,47
1,125	14,8	10,97	1,438	42,1	38,80
1,134	15,7	11,84	1,453	43,4	39,99

Удельный вес	Процент едкого кали	Процент едкого натра	Удельный вес	Процент едкого кали	Процент едкого натра
1,142	16,5	12,64	1,468	44,6	41,41
1,152	17,6	13,55	1,483	45,8	42,83
1,162	18,6	14,37	1,498	47,1	44,38
1,171	19,5	15,13	1,514	48,3	46,15
1,180	20,5	15,91	1,530	49,4	47,60
1,190	21,4	16,77	1,546	50,6	49,02
1,200	22,4	17,67	1,563	51,9	—
1,210	23,3	18,58	1,580	53,2	—
1,220	24,2	19,58	1,597	54,5	—
1,231	25,1	20,59	1,615	55,9	—
1,241	26,1	21,42	1,634	57,5	—

ПРИЛОЖЕНИЕ III

УДЕЛЬНЫЕ ВЕСА СЕРНОЙ, АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ ПРИ 15°С И ВЕСОВОЕ ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИХ

Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот			Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот		
	серной	азотной	соляной		серной	азотной	соляной
1,000	0,09	0,10	0,16	1,120	17,01	20,23	23,82
1,005	0,83	1,00	1,15	1,125	17,66	21,00	24,78
1,010	1,57	1,90	2,14	1,130	18,31	21,77	25,75
1,015	2,30	2,80	3,12	1,135	18,96	22,54	26,70
1,020	3,03	3,70	4,13	1,140	19,61	23,31	27,66
1,025	3,76	4,60	5,15	1,145	20,26	24,08	28,61
1,030	4,49	5,50	6,15	1,150	20,91	24,84	29,57
1,035	5,23	6,38	7,15	1,155	21,55	25,60	30,55
1,040	5,96	7,26	8,16	1,160	22,19	26,36	31,52
1,045	6,67	8,13	9,16	1,165	22,83	27,12	32,49
1,050	7,37	8,99	10,17	1,170	23,47	27,88	33,46
1,055	8,07	9,84	11,18	1,175	24,12	28,63	34,42
1,060	8,77	10,68	12,19	1,180	24,76	29,38	35,39
1,065	9,47	11,51	13,19	1,185	25,40	30,13	36,31
1,070	10,19	12,33	14,17	1,190	26,04	30,88	37,23
1,075	10,90	13,15	15,16	1,195	26,68	31,62	38,16
1,080	11,60	13,95	16,15	1,200	27,32	32,36	39,11
1,085	12,30	14,74	17,13	1,210	28,58	33,82	—
1,090	12,99	15,53	18,11	1,220	29,84	35,28	—
1,095	13,67	16,32	19,06	1,230	31,11	36,78	—
1,100	14,35	17,11	20,01	1,240	32,28	38,29	—
1,105	15,03	17,89	20,97	1,250	33,43	39,82	—
1,110	15,71	18,67	21,92	1,260	34,57	41,34	—

Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот			Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот		
	серной	азотной	соляной		серной	азотной	соляной
1,115	36,36	19,45	22,86	1,270	35,71	42,87	—
1,280	36,87	44,41	—	1,410	51,15	67,50	—
1,290	38,03	45,95	—	1,420	52,15	69,80	—
1,300	39,19	47,49	—	1,430	53,11	72,17	—
1,310	40,35	49,07	—	1,440	54,07	74,68	—
1,320	41,50	50,71	—	1,450	55,03	77,28	—
1,330	42,66	52,37	—	1,460	55,97	79,98	—
1,340	43,74	54,07	—	1,470	56,90	82,90	—
1,350	44,82	55,79	—	1,480	57,83	86,05	—
1,360	45,88	57,57	—	1,490	58,74	89,60	—
1,370	46,94	59,39	—	1,500	59,70	94,09	—
1,380	48,00	61,27	—	1,510	60,65	98,10	—
1,390	49,06	63,23	—	1,520	61,59	99,67	—
1,400	50,11	63,30	—	1,530	62,53	—	
				1,540	63,43	—	
				1,550	64,26	—	
				1,560	65,08	—	
				1,570	65,90	—	
				1,580	66,71	—	
				1,590	67,59	—	
				1,600	68,61	—	
				1,610	69,43	—	
				1,620	70,32	—	
				1,630	71,16	—	
				1,640	71,99	—	
				1,650	72,82	—	
				1,660	73,64	—	
				1,670	74,51	—	
				1,680	75,42	—	
				1,690	76,30		
				1,700	77,17		
				1,710	78,04		
				1,720	78,92		
				1,730	79,80		
				1,740	80,68		
				1,750	81,56		
				1,760	82,44		
				1,770	83,32		
				1,780	84,50		
				1,790	85,70		
				1,800	86,90		
				1,810	88,30		
				1,820	90,05		
				1,830	92,10		

Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот			Удельный вес при 15°С	Весовые проценты кислот		
	серной	азотной	соляной		серной	азотной	соляной
				1,835	93,43		
				1,840	95,60		
				1,8410	97,00		
				1,8415	97,70		

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

ПЛОТНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ АММИАКА

Плотность при 20°С, *г/см*³	Концентрация		Плотность при 20°С, *г/см*³	Концентрация	
	г/100 *г* раствора (вес. %)	*моль/л*		*г*/100 *г* раствора (вес. %)	*моль/л*
0,998	0,0465	0,0273	0,944	13,71	7,60
0,996	0,512	0,299	0,942	14,29	7,91
0,994	0,977	0,570	0,940	14,88	8,21
0,992	1,43	0,834	0,938	15,47	8,52
0,990	1,89	1,10	0,936	16,06	8,83
0,988	2,35	1,36	0,934	16,65	9,13
0,986	2,82	1,63	0,932	17,24	9,44
0,984	3,30	1,91	0,930	17,85	9,75
0,982	3,78	2,18	0,928	18,45	10,06
0,980	4,27	2,46	0,926	19,06	10,37
0,978	4,76	2,73	0,924	19,67	10,67
0,976	5,25	3,01	0,922	20,27	10,97
0,974	5,75	3,29	0,920	20,88	11,28
0,972	6,25	3,57	0,918	21,50	11,59
0,970	6,75	3,84	0,916	22,12	11,90
0,968	7,26	4,12	0,914	22,75	12,21
0,966	7,77	4,41	0,912	23,39	12,52
0,964	8,29	4,69	0,910	24,03	12,84
0,962	8,82	4,98	0,908	24,68	13,16
0,960	9,34	5,27	0,906	25,33	13,48
0,958	9,87	5,55	0,904	26,00	13,80
0,956	10,40	5,84	0,902	26,67	14,12
0,954	10,95	6,13	0,900	27,33	14,44
0,952	11,49	6,42	0,898	28,00	14,76
0,950	12,03	6,71	0,896	28,67	15,08
0,948	12,58	7,00	0,894	29,33	15,40
0,946	13,14	7,29	0,892	30,00	15,71

ПРИЛОЖЕНИЕ V

ТАБЛИЦА ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ВЕСОВ ИОНОВ И МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА МИЛЛИГРАММ-ИОНОВ НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Формула	Эквивалентный вес	Множитель для пересчета *мг* на *мг-экв*	Формула	Эквивалентный вес	Множитель для пересчета *мг* на *мг-экв*
H^+	1,008	0,99206	Cl^-	35,457	0,02820
K^+	39,100	0,02558	Br^-	79,916	0,01251
Na^+	22,997	0,04348	I^-	126,91	0,00788
NH_4^+	18,040	0,05543	NO_3^-	62,008	0,01613
Li^+	6,940	0,14409	NO_2^-	46,008	0,02174
Ca^{2+}	20,040	0,04990	SO_4^{2-}	48,033	0,02082
Mg^{2+}	12,160	0,08224	HCO_3^-	61,018	0,01639
Fe^{2+}	27,925	0,03581	CO_3^{2-}	30,005	0,03333
Fe^{3+}	18,617	0,05371	PO_4^{3-}	31,658	0,03159
Al^{3+}	8,993	0,11124	HPO_4^{2-}	47,994	0,02084
Mn^{2+}	27,465	0,03641	$H_2PO_4^-$	96,996	0,01031
			S^{2-}	16,033	0,06237
			HS^-	33,074	0,03024
			$HSiO_3^-$	77,098	0,01298
			SiO_3^{2-}	38,045	0,02630

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА ЖЕСТКОСТИ, ВЫРАЖЕННОЙ В НЕМЕЦКИХ ГРАДУСАХ, НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Жесткость в нем. *град.*	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°
0	0,00	0,04	0,07	0,11	0,14	0,18	0,21	0,25	0,29	0,32
1	0,36	0,41	0,43	0,46	0,50	0,53	0,57	0,61	0,64	0,68
2	0,71	0,75	0,78	0,82	0,86	0,89	0,93	0,96	1,00	1,03
3	1,07	1,11	1,14	1,18	1,21	1,25	1,28	1,32	1,36	1,39
4	1,43	1,46	1,50	1,53	1,57	1,60	1,64	1,68	1,71	1,75
5	1,78	1,82	1,85	1,89	1,93	1,96	2,00	2,03	2,07	2,10
6	2,14	2,18	2,21	2,25	2,28	2,32	2,35	2,39	2,43	2,46
7	2,50	2,53	2,57	2,60	2,64	2,67	2,71	2,74	2,78	2,82

Жесткость в нем. *град.*	0,0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°
8	2,85	2,89	2,92	2,96	3,00	3,03	3,07	3,10	3,14	3,17
9	3,21	3,25	3,28	3,32	3,35	3,39	3,42	3,46	3,49	3,53
10	3,57	3,60	3,64	3,67	3,71	3,74	3,78	3,81	3,85	3,89
11	3,92	3,96	3,99	4,03	4,07	4,10	4,14	4,17	4,21	4,24
12	4,28	4,32	4,35	4,39	4,42	4,46	4,49	4,53	4,56	4,60
13	4,64	4,67	4,71	4,74	4,78	4,81	4,85	4,89	4,92	4,96
14	4,99	5,03	5,06	5,10	5,14	5,17	5,21	5,24	5,28	5,31
15	5,35	5,39	5,42	5,46	5,49	5,53	5,56	5,60	5,63	5,67
16	5,71	5,74	5,78	5,81	5,85	5,88	5,92	5,96	5,99	6,03
17	6,06	6,10	6,13	6,17	6,21	6,24	6,28	6,31	6,35	6,38
18	6,42	6,46	6,49	6,53	6,56	6,60	6,63	6,67	6,70	6,74
19	6,78	6,81	6,85	6,88	6,92	6,95	6,99	7,03	7,06	7,10
20	7,13	7,17	7,20	7,24	7,28	7,31	7,35	7,38	7,42	7,45
21	7,49	7,52	7,56	7,60	7,63	7,67	7,70	7,74	7,77	7,81
22	7,85	7,88	7,92	7,95	7,99	8,02	8,06	8,10	8,13	8,17
23	8,20	8,24	8,27	8,31	8,35	8,38	8,42	8,45	8,49	8,52
24	8,56	8,59	8,63	8,67	8,70	8,74	8,77	8,81	8,84	8,88
25	8,92	8,95	8,99	9,02	9,06	9,09	9,13	9,17	9,20	9,23
26	9,27	9,31	9,34	9,38	9,42	9,45	9,49	9,52	9,56	9,59
27	9,63	9,66	9,70	9,74	9,77	9,81	9,84	9,88	9,91	9,95
28	9,99	10,02	10,06	10,09	10,13	10,16	10,20	10,24	10,27	10,31
29	10,34	10,38	10,41	10,45	10,48	10,52	10,56	10,59	10,63	10,66
30	10,70	10,73	10,77	10,81	10,84	10,88	10,91	10,95	10,98	11,02
31	11,06	11,09	11,13	11,16	11,20	11,23	11,27	11,31	11,34	11,38
32	11,41	11,42	11,48	11,52	11,55	11,59	11,63	11,66	11,69	11,73
33	11,77	11,80	11,84	11,88	11,91	11,95	11,98	12,02	12,05	12,09
34	12,13	12,16	12,20	12,23	12,27	12,30	12,34	12,38	12,41	12,45
35	12,48	12,52	12,55	12,59	12,62	12,66	12,70	12,73	12,77	12,80
36	12,84	12,87	12,91	12,95	12,98	13,02	13,05	13,09	13,12	13,16
37	13,20	13,23	13,27	13,30	13,34	13,37	13,41	13,44	13,48	13,52
38	13,55	13,59	13,62	13,66	13,69	13,73	13,77	13,80	13,84	13,87
39	13,91	13,94	13,98	14,02	14,05	14,09	14,12	14,16	14,19	14,23
40	14,27	14,30	14,34	14,37	14,41	14,44	14,48	14,51	14,55	14,59
41	14,62	14,66	14,69	14,73	14,76	14,80	14,84	14,87	14,91	14,94
42	14,98	15,01	15,05	15,09	15,12	15,16	15,19	15,23	15,26	15,30
43	15,34	15,37	15,41	15,44	15,48	15,51	15,55	15,58	15,62	15,66
44	15,69	15,73	15,76	15,80	15,83	15,87	15,91	15,94	15,98	16,01
45	16,05	16,08	16,12	16,16	16,19	16,23	16,26	16,30	16,33	16,37
46	16,40	16,44	16,48	16,51	16,55	16,58	16,62	16,65	16,69	16,73
47	16,76	16,80	16,83	16,87	16,90	16,94	16,98	17,01	17,04	17,08
48	17,12	17,15	17,19	17,23	17,26	17,30	17,33	17,37	17,40	17,44
49	17,47	17,51	17,55	17,58	17,62	17,65	17,69	17,72	17,76	17,80
50	17,83	17,87	17,90	17,94	17,98	18,01	18,05	18,08	18,12	18,15

ОБРАЗЦЫ ШРИФТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды. запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды· запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды· запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

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

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

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды. запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

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

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

54178309»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности

54178309»

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3
1. Общие сведения 5
Лаборатория для исследования воды и ее оборудование 5
Порядок контроля качества воды 6
Выемка, транспортировка и хранение проб воды . 7
Подготовка проб воды к анализу 10
Схема санитарно-химического анализа воды . . 10
Понятие о растворах 12
2. Определение физических свойств воды 15
Запах 15
Вкус и привкус 17
Температура 18
Цветность 18
Прозрачность 21
Мутность 24
Взвешенные вещества 28
3. Исследование химического состава воды 31
Щелочность 31
Кислотность 35
Активная реакция (pH) 36
Свободная углекислоты 51
Агрессивная углекислота 52
Жесткость 57
Жесткость устранимая и постоянная 61
Кальций 62
Магний 64
Калий и натрий 64
Натрий 66
Калий 69
Соединения азота 73
Железо 82
Хлор-ион 85
Сульфат-ион (сульфаты) 90
Окисляемость 95
Растворенный кислород 100
Биохимическое потребление кислорода 104
Марганец 107
Кремний 109
Фосфорная кислота 111
Медь 112
Цинк 114
Свинец 117
Фтор 119
Йод 123
Хром шестивалентный 126
Селен 128

Мышьяковосодержащие вещества 130
Контроль результатов анализа солевого состава воды 133
Сухой остаток 135
Активный хлор 135
Остаточный алюминий 140
Остаточный полиакриламид (П А А) 143
Сероводород 146
Фенол 148
Озон 156
Полуторные окислы 157
Нефтепродукты 158
Гидразин 161
Бериллий 168
Серебро 173
Применение фотоэлектроколориметра в контроле качества воды 175

Реагенты, применяемые при обработке воды

4. Хлор и его соединения 178
Растворимость хлора 179
Гипохлорит натрия 180
Гипохлорит кальция 181
Хлорная известь 183
Двуокись хлора 184
Дегазация хлора 185
5. Коагулянты 190
Сернокислый алюминий 190
Железный купорос 196
Хлорное железо 198
Сернокислая окись железа 199
Алюминат натрия 200
Оксихлорид алюминия 201
6. Вспомогательные средства, применяемые при коагулировании 201
Полиакриламид 201
Активированная кремнекислота 205
Флокулянт ВА-2 209
7. Реагенты, применяемые при умягчении, подщелачивании и стабилизационной обработке воды 211
Известь строительная 211
Сода кальцинированная 214
Натр едкий технический 215
Соль поваренная пищевая 216
Кислота серная техническая 217
Кислота соляная техническая 218
Тринатрийфосфат 218
Гексаметафосфат натрия технический 219
8. Реагенты, применяемые в прочих процессах обработки воды 224
Натрий кремнефтористый технический 224
Натрий фтористый технический 226
Аммоний сернокислый или сульфат аммония . . . 228
Сульфит натрия технический 229
9. Реагенты, применяемые для удаления запахов и привкусов воды 230

Окислители (хлор, озон, марганцовокислый калий) 230
Активированный уголь 232
10. Технологические анализы воды 236
Пробное хлорирование 236
Пробное коагулирование 237
Пробное углевание воды 239
Пробная хлораммонизация воды 239
Определение стабильности воды 241
Приложения . . . . . .
I. Молекулярные эквивалентные веса кислот и щелочей, наиболее часто применяемых при определениях 243
II. Удельный вес растворов едкого кали и едкого натра при 15°С 243
III. Удельные веса серной, азотной и соляной кислот при 15°С и весовое процентное содержание их 244
IV. Плотности и концентрации растворов аммиака 246
V. Таблица эквивалентных весов ионов и множителей для пересчета миллиграмм-ионов на миллиграмм-эквиваленты 247
VI. Таблица для пересчета жесткости, выраженной в немецких градусах, на миллиграмм-эквиваленты . 247
VII. Образцы шрифтов для определения прозрачности 249

Министерство жилищно-коммунального хозяйства РСФСР
Специализированное управление РОСВОДКАНАЛНАЛАДКА

Инструкция по определению физико-химических и технологических показателей качества воды и реагентов, применяемых в водопроводах

* * *

Редактор Л. Г. Бальян
Технический редактор Н. Г. Бочкова, Т. В. Кузнецова
Корректоры Л. Л. Родичев, Л. П. Бирюкова

Сдано в набор 27.III.1973 г. Подписано в печать 5.VII. 1973 г.
Т-05596 Формат бумаги 84×108¹/₃₂ Бумага типографская № 2
13,44 усл. печ. л. (уч.-изд. 14,49 л.)
Тираж 23000 экз. Изд. № XII—4110 Зак. № 228 Цена 82 коп.

Стройиздат
103777, Москва, Кузнецкий мост, 9

Подольская типография Союзполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, 25