

СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ ВОД

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
СОВЕТА МИНИСТРОВ РСФСР ПО КООРДИНАЦИИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НОВОЧЕРКАССК)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1962

Ответственный редактор
кандидат химических наук К. Г. ЛАЗАРЕВ

Методы анализа природной воды непрерывно совершенствуются и развиваются. Со времени последнего издания (1955 г.) Гидрохимическим институтом сборника «Современные методы химического анализа природной воды» в институте накопился достаточно обширный материал, который представлен в настоящем методическом сборнике.

В сборник включены методы, разработанные в Гидрохимическом институте или проверенные в нем настолько, что их можно уверенно рекомендовать для внедрения в практику гидрохимических исследований.

В сборнике описаны методы с применением новых органических реактивов, физико-химические и физические методы анализа. Здесь нашло свое отражение дальнейшее развитие комплексометрического метода анализа; описан, в частности, универсальный метод удаления практически всех ионов, мешающих трилонометрическому определению Ca^{++} и Mg^{++} в кислотных (шахтных) водах, и трилонометрический метод определения в этих водах железа (отдельно окисного и закисного) и алюминия.

Определение сульфатов в природной воде по-прежнему остается одной из наиболее трудных методических задач. В сборнике этому вопросу посвящена статья, в которой дано описание нескольких модификаций объемного метода определения сульфатов прямым титрованием нитратом свинца в различных по составу и концентрации природных водах.

В последнее время в гидрохимическом анализе все большее значение и распространение получают методы определения содержания так называемых «микроэлементов», под которыми обычно понимают тяжелые и цветные металлы, а также фтор, бром, иод и ряд других элементов, находящихся в рассеянном состоянии. В связи с этим все шире используются полевые методы анализа, имеющие большое значение при поисковых работах. Поэтому настоящий сборник содержит несколько статей, посвященных химико-спектральному определению тяжелых и цветных металлов в воде и во взвешенных веществах, а также описание полевых методов анализа воды с применением сконструированной в институте походной лабо-

ратории, которая позволяет делать многие количественные определения на месте взятия пробы воды.

Наибольшее число работ, включенных в сборник, посвящено развитию методов изучения органического вещества в природных водах. В этих работах приведены методики выделения органического вещества, определения его элементарного состава, молекулярного веса и отдельных составляющих (гуминовые кислоты и аминокислоты, редуцирующие сахара, фосфор, фосфаты, органический углерод и органический азот, а также аммонийный азот в бесцветных и прозрачных, в мутных и окрашенных водах, фенолы и т. д.).

При изучении состава природных вод и его формирования нужно владеть приемами расчета характеристик карбонатного равновесия, способами получения горных растворов и методикой определения окислительно-восстановительных условий среды (осадочных пород, в частности), при которых формируется состав подземных и поверхностных вод. Все эти вопросы и нашли свое отражение в соответствующих статьях сборника.

Описание методов анализа сделано рядом авторов, и поэтому, естественно, есть некоторые различия в плане, подробностях описания и др. Однако авторы всех статей стремились придерживаться следующей единой схемы изложения: область применения метода (концентрация, относительный состав и т. д.), принцип метода, влияние посторонних примесей, оптимальные условия применения, чувствительность и погрешность метода (абсолютная и относительная ошибки). В конце описания каждого метода приведены необходимые реактивы (приготовление, сроки хранения и т. п.), посуда (если нужно, предварительная обработка и очистка ее, что особенно важно при химико-спектральном анализе) и т. д. Описание более сложного оборудования (например, установка для электрометрического определения натрия и т. п.) дано в самом тексте прописи метода.

Настоящий сборник рассчитан на достаточно подготовленных аналитиков, владеющих основными приемами анализа воды.

Со всеми замечаниями просьба обращаться по адресу: г. Новочеркасск, Ростовской области, ул.Московская, 61, Гидрохимический институт.

К. Г. Лазарев

А. А. Матвеев

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ



Рекомендуемая методика позволяет определять Cl' , SO_4'' , HCO_3' , $\text{Ca}'' + \text{Mg}''$ и Ca'' в малом количестве воды (100—200 мл) и при минерализации ее 1—20 мг/л. Изложенные ниже методы могут быть использованы для определения указанных ионов в воде атмосферных осадков, а также в водах, полученных при таянии пресного льда.

Анализ выполняется в той же последовательности, в которой приведены описания методов.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH И ЩЕЛОЧНОСТИ (HCO_3')

Величину pH воды атмосферных осадков, которая колеблется чаще всего в интервале 4,6—6,3, измеряют электрометрически, с помощью стеклянного электрода. Точность электрометрического (потенциометрического) измерения pH во многом зависит от конструкции усилителя и может быть доведена до 0,005 единицы pH [1].

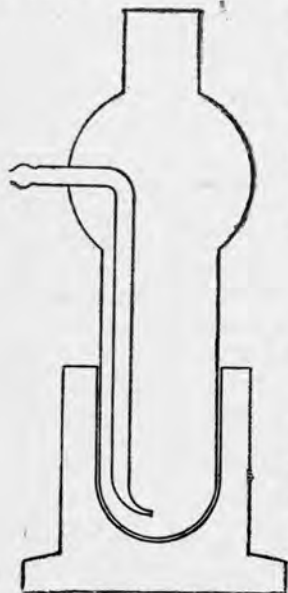
Содержание HCO_3' определяют методом обратного титрования по индикатору метиловый красный (точка перехода при pH = 5,3). Ввиду незначительного количества других слабых кислот, содержащихся в атмосферной воде, можно считать, что щелочность практически обусловлена только содержанием HCO_3' .

Ход определения

В сосуд для титрования (см. рисунок) отмеривают 25 мл исследуемой воды, 3 капли 0,02%-ного нейтрального раствора метилового красного и добавляют 5 мл 0,001 N раствора HCl. Через раствор пропускают 5 мин. воздух, освобожденный от CO_2 предварительным пропусканием через трубку с аскаритом и контрольную склянку

с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Не прерывая пропускания воздуха, титруют пробу из микробюретки емкостью 1,0 мл 0,005 N раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до бесцветной окраски. У перетитрованного раствора окраска будет желтой.

Определения величины рН и содержания HCO_3^- необходимо проводить по возможности сразу после отбора пробы воды, а в случае анализа льда или снега сразу же после таяния количества льда или снега, необходимого для проведения анализа. Хранение или транспортировка проб воды в стеклянной посуде к месту, где будет проводиться анализ, дает заведомо завышенные величины рН и щелочности. Для устранения ошибок следует пользоваться полиэтиленовой посудой.



Сосуд для титрования
 HCO_3^-

А п п а р а т у р а

1. Стекланный электрод [2].
2. Наружный каломельный полуэлемент [2].
3. Потенциометр типа ППТВ-1.
4. Усилитель [1].
5. Аккумулятор или сухие элементы [2].
6. Нормальный элемент (Вестона).
7. Гальванометр нулевого типа [2].
8. Сосуд для титрования (см. рисунок).
9. Микробюретка емкостью 1 мл.

Р е а к т и в ы

1. 0,001 N раствор HCl . Нормальность раствора HCl устанавливают по стандартному 0,01 N раствору $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Титр раствора HCl уточняют перед каждой серией определений.

2. 0,01 N раствор буры готовят из дважды перекристаллизованной соли. Растворяют 0,9528 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл бидистиллята.

3. Титрованный 0,005 N раствор буры. Нормальность устанавливают по 0,001 N раствору HCl в условиях, аналогичных описаным для определения HCO_3^- .

4. 0,02%-ный раствор метилового красного в 60%-ном растворе спирта.

5. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Определение основано на комплексометрическом титровании исследуемой пробы раствором трилона Б в присутствии индикатора кислотного хром сине-черного [3] или бериллона.

Ход определения

После определения щелочности в сосуд (см. рисунок) добавляют 2,5 мл буферного раствора и 5 мг сухого индикатора кислотный хром сине-черный. При энергичном перемешивании раствор титруют из микробюретки емкостью 1,0 мл 0,001 N раствором трилона Б до перехода окраски от малиново-красной до чисто голубой.* От избытка трилона Б окраска не меняется.

Р е а к т и в ы

1. 0,001 N раствор трилона Б; готовят растворением 0,186 г трилона Б в 1 л дистиллированной воды, полученной перегонкой в стеклянном аппарате. Точный титр раствора устанавливают по 0,01 N раствору $ZnCl_2$.

2. 0,001 N раствор $ZnCl_2$; готовят растворением навески металлического цинка (х. ч.) в небольшом избытке HCl, лучше марки «Кальбаум». Затем объем доводят до 1,0 л.

3. Буферный раствор. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 2 г NH_4Cl (х. ч.), добавляют 100 мл 25%-ного раствора аммиака и объем доводят до 1 л; $pH \approx 9$.

4. Индикатор — кислотный хром сине-черный, сухой.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ

Определение основано на титровании пробы воды трилоном Б с индикатором мурексидом [4].

Ход определения

25 мл воды в кварцевом или термостойком стаканчике упаривают приблизительно до 5 мл и переносят в узкий цилиндр емкостью 15 мл. Высота столба раствора должна быть не меньше 2 см. Добавляют 0,5 мл 2 N раствора NaOH и 5 мг (крупинки) индикатора. Титрование производят, как и в случае определения жесткости, из микробюретки 0,001 N раствором трилона Б. Переход окраски от малиновой до слабо-фиолетовой неясно выражен. Поэтому для сравнения всегда нужно иметь в качестве эталона оттитрованную пробу в таком же цилиндре.

* При употреблении индикатора бериллона переход окраски в конце титрования от светло-синей до лилово-красной. Величина pH раствора должна быть ~ 11 .

Р е а к т и в ы

1. 0,001 *N* раствор трилона Б, тот же, что и для определения жесткости.
2. 2 *N* раствор NaOH.
3. Индикатор мурексид, сухой.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТОВ

Метод основан на титровании ионов SO_4^{2-} раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в спиртовой среде с индикатором дифенилкарбазоном [5].

Ход определения

25 мл воды предварительно катионируют для удаления Ca^{2+} , мешающего определению SO_4^{2-} . В качестве катионита может быть использована любая смола, обеспечивающая полноту поглощения Ca^{2+} и не выделяющая заметно больших количеств SO_4^{2-} (КУ-6 или Дауэкс).

Воду пропускают через колонку со скоростью от 1 капли в 5—6 сек. в начале до 1 капли в 7—9 сек. в конце катионирования. После пропускания пробы воды колонку промывают дважды бидистиллятом порциями по 5—6 мл. Прокатионированный объем исследуемой воды и промывные воды собирают в стакан из кварца или термостойкого стекла емкостью 50—100 мл, добавляют 1 каплю 0,01 *N* раствора NH_4OH , выпаривают досуха, не допуская нагрева сухого остатка выше 100° (перегрев пробы ведет к потере Cl^-), смачивают сухой остаток каплей бидистиллята и добавляют последовательно 3 мл перегнанного 90%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4 капли насыщенного спиртового раствора дифенилкарбазона.

Подготовленную таким образом пробу воды титруют 0,001 *N* раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до исчезающей розовой окраски. Для титрования применяют микробюретку емкостью 1,0 мл со шприцем емкостью 5,0 мл, ценой деления 0,01 мл и объемом капли не более 0,013 мл.

На титрование SO_4^{2-} должно быть израсходовано не более 1,5 мл 0,001 *N* раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Подготовка к анализу колонки с катионитом КУ-6 или «Дауэкс»

В колонку диаметром 5—6 мм загружают ~1,5 г смолы. Высота слоя смолы при этом должна быть 12—13 см. Через колонку пропускают 50 мл 1 *N* раствора HCl , а затем 50 мл 20—25%-ного раствора NaCl . Так поочередно пропускают через колонку растворы HCl и NaCl 4—5 раз. Последней должна быть пропущена кислота,

которую затем отмывают бидистиллятом. На промывание колонки с КУ-6 расходуется 400—600 мл бидистиллята (в случае использования смолы «Дауэкс» — в 1,5—2 раза меньше).

При повторной работе с тем же катионитом (после регенерирования) на отмывание смолы расходуется меньше бидистиллята. Колонка со смолой готова к работе, когда 10 мл пропущенного бидистиллята нейтрализуют одну каплю 0,01 *N* раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ по индикатору метиловому красному.

Следует учесть, что при пропускании анализируемой воды и промывных вод через смолу КУ-6 происходит частичное растворение ее. Это вызывает увеличение содержания SO_4^{2-} в анализируемой воде за счет вымывания сульфогрупп из смолы. Необходимо вводить поправку, вычитая из полученного содержания SO_4^{2-} то количество сульфатов, которое добавилось в результате частичного растворения смолы. Для этого через колонку со смолой, подготовленной для катионирования воды, пропускают 100 мл бидистиллята и в элюенте определяют SO_4^{2-} так же, как и в пробе.

Оборудование и реактивы

1. Ионообменная колонка.
2. Электроплитка с умеренным нагревом или лампа-рефлектор для упаривания проб воды.
3. Ионообменные смолы КУ-6 или Дауэкс.
4. 0,01 *N* раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; готовят растворением 0,0828 г перекристаллизованной соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 500 мл бидистиллята. Нормальность устанавливают по точному 0,001 *N* раствору K_2SO_4 .
5. 0,001 *N* раствор K_2SO_4 готовят растворением 0,0436 г дважды перекристаллизованной соли K_2SO_4 в мерной колбе емкостью 500 мл.
6. Индикатор — насыщенный спиртовый раствор дифенилкарбазона.
7. 96%-ный этиловый спирт, очищенный перегонкой.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ

Определение Cl^- производится меркуриметрическим титрованием воды раствором азотнокислой окисной ртути с индикатором дифенилкарбазоном, как и в случае определения сульфатов [6].

Ход определения

В пробу после определения содержания SO_4^{2-} добавляют 1—2 мл очищенного перегонкой 90%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, приливают 1 каплю 0,02 *N* раствора HNO_3 и титруют 0,003—0,004 *N* раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до перехода окраски из желтой в розово-фиолетовую. Титрование,

как и в случае определения сульфатов, проводят из микробюретки емкостью 1,0 мл. Нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ устанавливают по стандартному 0,001 *N* раствору NaCl .

Р е а к т и в ы

* 1. 0,004 *N* раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ готовят разбавлением 0,1 *N* раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; точную нормальность устанавливают по 0,001 *N* раствору NaCl .

2. 0,1 *N* раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ готовят растворением 16,68 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1,5—2,0 мл концентрированной HNO_3 (уд. в. 1,54), и разбавлением бидистиллятом до 1,0 л.

3. 0,001 *N* раствор NaCl готовят растворением 0,0292 г перекристаллизованной соли в мерной колбе емкостью 500 мл.

4. 0,05 *N* раствор HNO_3 .

5. Индикатор — насыщенный спиртовой раствор дифенилкарбазона.

Пользуясь указанными методами, можно производить определения ионов в водах с минерализацией от 0,17 мг/л (с ошибкой 25%) до 15,32 мг/л (с ошибкой 2,5%).

В ы ч и с л е н и е р е з у л ь т а т о в

Вычисление содержания отдельных ионов производят по формуле

$$x = a \cdot N \cdot \frac{1000}{v},$$

где

a — объем раствора, пошедший на титрование, мл;

N — нормальность титрованного раствора;

v — объем воды, взятой для анализа, мл;

При вычислении содержания HCO_3' :

$$a \cdot N = a_1 N_1 - a_2 N_2,$$

где

a_1 — количество миллилитров добавленного раствора HCl , нормальность которого N_1 ;

a_2 — количество миллилитров раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (N_2 нормального), пошедшее на титрование.

Содержание Mg'' и $\text{Na}' + \text{K}'$ находят по разности эквивалентов:

$\Sigma (\text{Ca}'' + \text{Mg}'') \text{ мг-экв/л} - \text{Ca}'' \text{ мг-экв/л} = \text{Mg}'' \text{ мг-экв/л};$

$\Sigma (\text{анионов}) \text{ мг-экв/л} - \Sigma (\text{Ca}'' + \text{Mg}'') \text{ мг-экв/л} = (\text{Na}' + \text{K}') \text{ мг-экв/л}.$

Умножением количества $(\text{Na}' + \text{K}')$ в мг-экв/л на коэффициент 25 получаем содержание $(\text{Na}' + \text{K}')$ в мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Семенов и И. В. Буслер. Усилитель постоянного тока для измерений величины рН со стеклянным электродом. Настоящий сборник, стр. 171.
2. П. А. Крюков. Измерение величины рН со стеклянным электродом. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 7—13.
3. П. А. Крюков и Н. П. Цыба. Трилометрическое определение суммы кальция и магния. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 19—24.
4. Н. Г. Фесенко. Определение кальция трилометрическим методом. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 25—30.
5. А. А. Матвеев и Г. Н. Нечипоренко. Совместное определение микроколичеств сульфатов и хлоридов в одном объеме воды. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXIII, стр. 134—137.
6. П. А. Крюков и Л. И. Номикос. Меркуриметрический метод определения концентраций ионов хлора. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 44—46.

Г. А. Соломин и Н. Г. Фесенко

УДАЛЕНИЕ КАТИОНОВ,
МЕШАЮЩИХ ПРИ ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺ В КИСЛОТНЫХ ВОДАХ

Настоящий метод рассчитан главным образом на определение Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺ в кислотных водах с высоким содержанием мешающих ионов (Fe⁺⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ и многих других), а также в кислотных вытяжках из почв, пород и т. д. Однако он может быть использован и при незначительном содержании мешающих ионов.

Применение различных реактивов, связывающих тяжелые металлы [1], осаждение мешающих ионов с последующим окислением раствором KMnO₄ [2], замена хромогена черного другими индикаторами, например, бериллоном П (ИРЕА) [3] не всегда достигают цели.

Предлагаемый метод удаления мешающих ионов основан на их полном осаждении с помощью диэтилдитиокарбамата натрия [(C₂H₅)₂NCS₂Na·3H₂O], который, согласно литературным данным [4—7], образует почти со всеми мешающими катионами малорастворимые соединения. Ввиду того, что раствор диэтилдитиокарбамата натрия имеет щелочную реакцию, добавление его в исследуемую кислотную воду приводит, по мере осаждения диэтилдитиокарбаматов тяжелых металлов, к постепенной ее нейтрализации. При этом Al⁺⁺⁺, не осаждающийся диэтилдитиокарбаматом, количественно выпадает в виде гидроокиси. Следует отметить, что диэтилдитиокарбамат частично разлагается в кислой среде [8]; однако продукты его распада не мешают определению Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺. Диэтилдитиокарбамат натрия добавляют в сухом виде. Осаждение ведут до тех пор, пока величина pH раствора не возрастет до 6,0—6,5 (не выше 7,0). Введение избытка диэтилдитиокарбамата (pH > 7,0) может привести к ряду нежелательных явлений — потере Mg⁺⁺, частичному растворению Al(OH)₃, прохождению осадка через фильтр.

После осаждения мешающих катионов воду фильтруют и определяют в фильтрате Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺ обычным методом.

При значительном содержании в воде свободной кислоты (pH < 2) для снижения расхода диэтилдитиокарбамата натрия рекомендуется перед его добавлением нейтрализовать воду сухим NaOH до

величины рН 2,0—2,5 (не выше). Нейтрализация до более высоких значений рН, особенно до появления осадка гидроокисей тяжелых металлов, может вызвать потери кальция и главным образом магния.

В связи с тем, что NaOH и диэтилдитиокарбамат натрия добавляются в сухом виде, изменением объема воды обычно можно пренебречь. При значительной кислотности и высоком содержании мешающих ионов необходимо учитывать разбавление исследуемого раствора за счет воды, образующейся при нейтрализации свободной кислоты щелочью и вносимой с диэтилдитиокарбаматом натрия, который содержит около 24% кристаллизационной воды*.

Ошибка при определении Ca^{++} обычно не превышает $\pm 1\%$, ошибка определения Mg^{++} $\pm 2\%$.

Ход определения

Отмеривают 100 мл отфильтрованной воды в коническую колбу емкостью 250 мл. Если вода имеет величину рН $< 2,0$ (проба универсальной индикаторной бумагой), добавляют порциями по 20—50 мг сухой измельченной NaOH до величины рН 2,0—2,5, взбалтывая содержимое колбы после каждого добавления.

Тяжелые металлы осаждают, добавляя небольшими порциями (примерно по 100 мг) сухой диэтилдитиокарбамат натрия и взбалтывая раствор после каждого добавления. Осаждение ведут до тех пор, пока величина рН не повысится до 6,0—6,5.

После осаждения мешающих ионов воду фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», испытывая первую порцию фильтрата на полноту осаждения тяжелых металлов прибавлением небольшого количества диэтилдитиокарбамата натрия. В аликвотной части фильтрата определяют Ca^{++} и Mg^{++} обычным путем.

При высокой кислотности и большом содержании тяжелых металлов в конечные результаты вводят поправку на разбавление, умножая полученные величины содержания Ca^{++} и Mg^{++} на

$$\frac{100 + 0,45 P_{\text{NaOH}} + 0,25 P_{\text{ДЭТК}}}{100},$$

где P_{NaOH} и $P_{\text{ДЭТК}}$ — вес израсходованных NaOH и диэтилдитиокарбамата натрия, г.

Если суммарное содержание мешающих ионов в воде не превышает нескольких миллиграммов на литр, после осаждения и филь-

* Происходит ли удаление из раствора воды при осаждении диэтилдитиокарбаматов тяжелых металлов, а если происходит, то в каком количестве, в настоящее время не выяснено. Однако практически установлено, что результаты определения Ca^{++} и Mg^{++} получаются более точными, если учитывать только одно разбавление.

трования раствор может оказаться окрашенным *. В этом случае окрашенные комплексы экстрагируют четыреххлористым углеродом, встряхивая воду в этой же колбе с 10—20 мл CCl_4 , после чего производят повторное фильтрование.

Р е а к т и в ы

1. Сухой диэтилдитиокарбамат натрия, испытанный на отсутствие Ca^{++} и Mg^{++} .
2. Измельченный NaOH, испытанный на отсутствие Ca^{++} и Mg^{++} .
3. Универсальная индикаторная бумага.
4. Четыреххлористый углерод.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Фесенко. Определение кальция трилонометрическим методом. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 25—30.
2. П. А. Крюков и Н. П. Цыба. Трилонометрическое определение кальция и магния. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 19—24.
3. М. М. Сочеванова и В. Г. Сочеванов. Комплексометрическое определение общей жесткости природных вод в присутствии меди, марганца и других мешающих элементов. Бюлл. научно-технич. информации, 1959 г., № 3, стр. 98—100.
4. Ю. А. Черников и Б. М. Добкина. Метод определения малых количеств кадмия. Зав. лаб., 1949 г., № 8, стр. 906—909.
5. А. К. Бабко и Н. Г. Жаровский. Применение экстрагирования в неорганическом анализе. Зав. лаб., 1959 г., № 1, стр. 42—52.
6. H. Bode. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyl-dithiocarbamate in der Analyse. 1. Teil. Die Bildung der Metall — Diäthyl-dithiocarbamate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Z. analyt. Chem., 1954, Bd. 143, H. 3, SS. 182—195.
7. H. Bode. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyl-dithiocarbamate in der Analyse. 2. Teil. Die Bildung der Metall — Diäthyl-dithiocarbamate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Z. analyt. Chem., 1955, Bd. 144, H. 3, SS. 165—186.
8. H. Bode. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyl-dithiocarbamate in der Analyse. Die Beständigkeit des Natrium — Diäthyl-dithiocarbamates und seine Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Z. analyt. Chem., 1954, Bd. 142, H. 6, SS. 414—423.

* Когда образуются значительные количества осадка, раствор после фильтрования (при соблюдении указанных границ величины pH) получается всегда прозрачным.

М. И. Кривенцов

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ КОБАЛЬТИНИТРИТНЫМ МЕТОДОМ

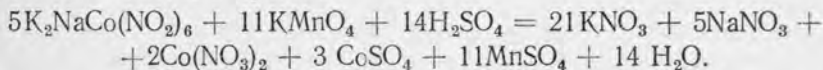
Описываемым методом можно определять от 1 до 34 мг калия в 10 мл воды, илового или почвенного раствора, водной или солянокислой вытяжек из почвы, грунтов и т. д.

Определению мешают соли аммония и органические вещества; перед определением те и другие должны удаляться.

Переходящие в раствор после удаления органических веществ и солей аммония ингредиенты анализируемой воды или вытяжки не мешают определению калия, если содержание их в анализируемом растворе не превышает для натрия 200-кратного, для магния 25-кратного, для кальция 15-кратного, для железа 6-кратного, для алюминия 4-кратного и для марганца 0,5-кратного содержания калия.

Погрешность определения при содержании 1—3 мг калия в анализируемой пробе равна $\pm 2,5\%$; при 5 мг калия и более определяют с ошибкой $\pm 0,5\%$.

Метод основан на осаждении калия в виде $K_2NaCo(NO_2)_6$ [1] и последующем окислении осадка титрованным раствором перманганата калия [2] по реакции



Этот метод является модификацией весового кобальтинитритного метода О. М. Косман [3] и объемных кобальтинитритных методов Драшел [4] и Милн [5].

Ход определения

Берут воду, иловый или почвенный раствор, водную или солянокислую вытяжку, освобожденную от окиси кремния, в таком объеме, чтобы в нем содержалось не менее 1 мг и не более 34 мг калия *, и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обраба-

* Необходимый объем воды рассчитывают по результатам нефелометрического определения калия [6].

тывают последовательно с выпариванием досуха царской водкой и концентрированной соляной кислотой три раза. Для полного удаления свободной кислоты полученный сухой остаток кратковременно прокалывают при температуре не выше 300°C .

Из остатка выщелачивают горячей водой количественно калий. Для этого в чашку наливают горячую дистиллированную воду (~ 20 мл), растирают остаток стеклянной палочкой, и накрытую часовым стеклом чашку ставят не менее чем на 30 мин. на кипящую водяную баню. Полученный раствор фильтруют в стаканчик емкостью 50 мл через беззольный фильтр «белая лента», а остаток в чашке промывают декантацией горячей водой 3—4 раза, фильтруя полученный раствор в тот же стаканчик и через тот же фильтр. После этого фильтр промывают 2 раза горячей дистиллированной водой в тот же стаканчик. Полученный фильтрат выпаривают на водяной бане до объема 10 мл (объем может колебаться от 7,5 до 12,5 мл).

Затем к раствору прибавляют 0,5 мл 2,5 *N* уксусной кислоты и по каплям (5 мл реактива в течение около 1 мин.) при помешивании стеклянной палочкой 5 мл реактива-осадителя*. Раствор оставляют стоять не меньше 4 час. (можно оставить до следующего дня) при комнатной температуре (температура может колебаться от 18 до 28°C).

После этого отстоявшийся раствор осторожно, не перенося по возможности осадка, сливают в другой стаканчик, а к осадку, оставшемуся в первом стаканчике, приливают 4 мл реактива и 2 мл 2,5 *N* уксусной кислоты. Тщательно размешивают жидкость с осадком, и полученную суспензию нагревают на водяной бане до появления на всей поверхности жидкости легкой пленки. Во время нагревания (в начале его) суспензию несколько раз перемешивают находящейся в стаканчике стеклянной палочкой.

После появления на поверхности жидкости легкой пленки (в случае появления плотной пленки результаты получаются завышенными) стаканчик снимают с бани, и после охлаждения до комнатной температуры к остатку добавляют 4 или 25 мл дистиллированной воды (4 мл при содержании в анализируемом объеме 1—3 мг калия, 25 мл при большем содержании калия). Тщательно растирают палочкой все комочки и оставляют стоять полученную суспензию при комнатной температуре 30 мин., перемешивая ее в это время 5—6 раз.

Затем фильтруют через нутч № 4 со слабым отсасыванием (аспиратор при разности высот около 1 м или водоструйный насос

* Концентрация реактива-осадителя в растворе, без учета расхода его на реакцию, должна быть не ниже 0,3 *N*, т. е. при объеме анализируемого раствора в 10 мл следует приливать не менее 5 мл реактива; отношение количества кобальт-нитрита натрия, содержащегося в прилите реактиве-осадителе, к количеству осаждаемого калия должно быть не ниже 5,6 мг-экв, т. е. 5 мл реактива могут осадить 34 мг калия, но не более.

с соответствующим разрежением, учитывая, что осадок мелкозернистый и при сильном разрежении может пройти через нутч) ранее слитый раствор, обмывают стаканчик 2—3 раза водой из промывалки, и потом фильтруют через этот же нутч из другого стаканчика раствор над осадком. Осадок один раз промывают декантацией, а затем смывают в 2—3 приема в нутч. В нутче осадок промывают 5—6 раз до получения бесцветного фильтрата, что совпадает обычно с прекращением реакции на Cl^- . На все промывание обоих стаканчиков и нутча обычно расходуется 40—50 мл промывной жидкости порциями по 3—4 мл.

При осаждении более 3 мг калия в качестве промывной жидкости применяют дистиллированную воду комнатной температуры. Если осаждают 1—3 мг калия, то промывают смесью из 50 частей 25%-ного по объему этилового спирта и 2 частей ледяной уксусной кислоты. В последнем случае осадок промывают еще 10 раз по 2—3 мл 50%-ным по объему этиловым спиртом для удаления уксусной кислоты, а после этого сушат 30—40 мин. при 80°C для удаления спирта.

Для окисления осадка в стакан емкостью 300—350 мл и диаметром несколько больше высоты нутча отмеривают 0,02 *N* титрованный раствор перманганата калия в необходимом количестве; оно может быть равно необходимому для окисления осадка при содержании калия в последнем около 30 мг, а при меньшем количестве калия должно быть больше необходимого не менее чем на 15 мл. Для окисления осадка, содержащего 1 мг калия, необходимо 7,034 мл 0,02 *N* раствора перманганата калия. (Если во время окисления осадка раствор обесцветится, то прибавляют еще перманганата калия до ясно розовой окраски). Затем в стакан добавляют дистиллированную воду до объема не менее 200 мл, чтобы концентрация окисляющего раствора перманганата калия получалась не более 0,01 *N* и не менее 0,003 *N* (оптимальная концентрация 0,006 *N*). Меньший объем окисляющего раствора затрудняет перемешивание раствора и снижает результаты определения вследствие окисления воздухом всплывающего на поверхность раствора осадка.

Полученный раствор нагревают до ясно выраженного кипения, снимают с огня и приливают такое количество 4,5 *N* серной кислоты, чтобы ее концентрация во всем растворе была около 0,13 *N* (6 мл 4,5 *N* серной кислоты на 200 мл разбавленного раствора перманганата калия). Быстро размешав раствор, тотчас вносят нутч с осадком, кладут его боком, и энергично размешивают раствор над нутчем, следя за полным и возможно быстрым растворением осадка, часто всплывающего на поверхность жидкости. Для полноты окисления осадка важно соблюдать температурные условия окисления и степень подкисления окисляющего раствора. После этого стакан с раствором и нутчем ставят на кипящую водяную баню на 5 мин. (можно до 30 мин.) до полного растворения желтого осадка. Можно

растворять осадок и при комнатной температуре. Затем прибавляют с небольшим избытком отмеренный титрованный 0,03—0,05 *N* раствор щавелевой кислоты, в котором на каждый литр его добавлено 50 *мл* концентрированной (уд. в. 1,84) серной кислоты, размешивают и ставят на кипящую водяную баню до полного растворения образовавшейся двуокиси марганца. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают 0,02 *N* раствором перманганата калия, который брали для окисления осадка.

В точно таких же условиях окисления проводят холостое определение с другим чистым нутчем.

Отношение между титрованными растворами перманганата калия и щавелевой кислоты устанавливают ежедневно в дни окисления осадка кобальтиннитрата калия-натрия.

Расчет содержания калия в анализируемой воде или других растворах производят по следующему уравнению:

$$K = \frac{(v_1 + v_2 - v_3 a - v_4) \cdot N \cdot 7,108 \cdot 1000}{v} \text{ мг/л,}$$

где

- v_1 — объем перманганата калия, взятый в стакан для окисления осадка, *мл*;
- v_2 — объем перманганата калия, израсходованный на титрование избытка прилитого раствора щавелевой кислоты, *мл*;
- v_3 — объем прилитого раствора щавелевой кислоты, *мл*;
- a — коэффициент пересчета нормальности раствора щавелевой кислоты в нормальность раствора перманганата калия;
- v_4 — расход перманганата калия на холостое определение, *мл*;
- N — нормальность титрованного раствора перманганата калия;
- v — объем воды или раствора, взятый для определения калия, *мл*.

Реактивы, посуда и оборудование

1. 1 *N* раствор кобальтиннитрата натрия. Растворяют в одном стакане 30 г кристаллического нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) в 60 *мл* воды и в другом стакане при нагревании 50 г нитрита натрия (ч. д. а. или ч.) в 100 *мл* воды. Полученные растворы фильтруют через бумажный фильтр в склянку темного стекла с притертой пробкой. К полученному раствору прибавляют малыми порциями 10 *мл* ледяной уксусной кислоты при взбалтывании. При этом происходит заметное выделение окислов азота, и поэтому быстрое прибавление уксусной кислоты вызывает выбрасывание жидкости из склянки. Реактив годен к употреблению через сутки. Перед осаждением калия нужное количество реактива фильтруют через плотный без-

зольный фильтр для освобождения от возможного осадка кобальтинитрита калия-натрия, образовавшегося за счет загрязнений примененных препаратов. Реактив при хранении в темном месте при температуре не выше 17° С годен в течение двух месяцев.

2. 2,5 *N* уксусная кислота готовится из ледяной.

3. Перманганат калия (х. ч.).

4. 4,5 *N* серная кислота (х. ч.).

5. Щавелевая кислота (х. ч.). При приготовлении титрованного раствора ее на каждый литр последнего добавляют 50 мл серной кислоты (х. ч., уд. в. 1,84).

6. Азотная кислота (х. ч., уд. в. 1,4).

7. Соляная кислота (х. ч., уд. в. 1,19).

8. Фарфоровые чашки емкостью 100 мл.

9. Химические стаканы емкостью 50 и 300—350 мл; последние перед употреблением кипятят с раствором перманганата калия, ополаскивают концентрированной соляной кислотой и дистиллированной водой. После определения стаканы хранят до следующего раза с оттитрованным раствором, что обеспечивает чистоту посуды.

10. Фильтры-нутчи № 4; перед употреблением кипятят в царской водке, а затем в дистиллированной воде и тщательно промывают. Фильтры-нутчи, которые без отсасывания быстро пропускают налитую в них воду, не годятся для определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кривенцов. Об условиях осаждения кобальтинитрита калия-натрия при определении малых количеств калия. Гидрохимические материалы, 1948 г., т. XV, стр. 3—31.
2. М. И. Кривенцов. Титрование выделенного осадка кобальтинитрита калия-натрия перманганатом калия при гидрохимическом анализе. Гидрохимические материалы, 1948 г., т. XV, стр. 32—48.
3. О. М. Косман. Определение калия кобальтинитритным способом. ЖПХ, 1933 г., т. 6, стр. 362—370.
4. W. A. Drushel. Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltinitrit. Z. anorg. Chem., 1907, Bd. 56, SS. 223—229.
5. G. Milne. The cobaltinitrite (volumetric) method of estimating potassium in soil extract. J. Agric. Sci., 1929, vol. 19, pp. 541—552.
6. М. И. Кривенцов. Нефелометрическое определение калия в природных водах. Почвоведение, 1947 г., № 1, стр. 52—54.

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ

Метод применим при любом содержании калия (больше 1 мг/л) в природной воде. Величина суммы ионов, содержащихся в воде, не влияет заметно на результаты определения.

Нефелометрическое определение калия основано на сравнении интенсивности муты от получаемого кобальтинитрита калия-натрия в анализируемой воде с интенсивностью муты этого же соединения, образующегося в одинаковых условиях в образцовых растворах, содержащих калий [1].

Ход определения

К 5 мл анализируемой воды *, взятой в обычную пробирку добавляют 0,5 г сухого хлорида натрия ** и, после его растворения при взбалтывании, добавляют 0,3 г сухого кобальтинитрита натрия. Пробирку встряхивают и после растворения реактива оставляют стоять 30 мин. В другие пробирки одновременно с анализируемыми водами наливают образцовые растворы соли калия (по 5 мл каждого) и прибавляют к ним хлорид и кобальтинитрит натрия одновременно и в том же порядке и количествах, как и в анализируемую воду. Через 30 мин. после растворения кобальтинитрита натрия сравнением мутности воды и образцовых растворов определяют содержание калия в анализируемой воде. Сравнение производят в проходящем свете.

Невооруженным глазом можно легко различить разность в интенсивности муты от образовавшегося кобальтинитрита калия-натрия при содержании 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 мг калия в 1 л образцового раствора или воды. Наиболее отчетливо разница в мутности наблюдается для растворов или воды, содержащих от 1 до 12 мг калия в 1 л. При достаточной тренировке можно различить разницу в содержании калия в 1 мг/л.

* Если вода кислая, то она должна быть нейтрализована, так как в кислой среде осадок разлагается.

** Добавление хлорида натрия увеличивает чувствительность реакции.

При каждом определении калия в воде готовят новую шкалу образцовых растворов соли калия путем разбавления дистиллированной водой до 5 мл нужных объемов стандартных растворов с содержанием 10 или 100 мг/л калия прямо в пробирках.

Кобальтинитрит натрия образует нерастворимое соединение также с ионами аммония. Поэтому при большом содержании последних в воде по отношению к калию необходимо из найденного содержания калия вычитать содержание аммония.

Используемые для определения калия пробирки должны быть изготовлены из бесцветного стекла или, в крайнем случае, из стекла одинаковой окраски, одного диаметра.

Развеска хлорида натрия и кобальтинитрита натрия производится на технических или аптекарских весах. Вместо развешивания сухих порошков можно применить отмеривание их алюминиевой ложечкой, вмещающей 0,5 г хлорида натрия или 0,3 г кобальтинитрита натрия.

При определении калия нефелометрически в колодезных водах г. Новочеркасска ошибка определения по сравнению с результатами весового определения калия кобальтинитритным методом колебалась от +6,1 до -7,9%. Минерализация этих вод была равна 1,9—13,6 г/л, а содержание калия, определенное весовым методом, составило 25,1—424 мг/л.

Реактивы и посуда

1. Хлорид натрия (х. ч.).
2. Кобальтинитрит натрия (ч. или ч. д. а.), сухой.
3. Образцовые растворы сульфата или хлорида калия, приготовленные из х. ч. препаратов и содержащие 10 и 100 мг/л калия.
4. Дистиллированная вода.
5. Химические пробирки из бесцветного стекла и равного диаметра. На них следует иметь метку, соответствующую объему 5 мл.
6. Пипетки с делением на 0,1 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кривенцов. Нефелометрическое определение калия в природных водах. Почвоведение, 1947 г., № 1, стр. 52—54.

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ С ПОМОЩЬЮ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Метод определения концентрации ионов натрия при помощи стеклянного электрода с натриевой функцией [1, 2] применим к природным водам любого состава с суммой ионов до 5—6 г/л. Применение метода не встречает принципиальных затруднений и при определении натрия в водах с более высокой минерализацией (морская вода, рапа, маточные рассолы и т. п.) благодаря возможности их разбавления.

В зависимости от минерализации воды и ее солевого состава при определении натрия применяют «прямой» метод, метод «добавок» и упрощенную модификацию «прямого» метода.

Метод «прямого» определения. Сущность метода состоит в определении эмпирической активности ионов натрия (a_{Na^+}), вычислении их коэффициента активности (f_{Na^+}) и расчете концентрации ионов натрия (c_{Na^+}) по уравнению:

$$c_{Na^+} = \frac{a_{Na^+}}{f_{Na^+}} \quad (1)$$

Для определения активности ионов натрия (a_{Na^+}) в исследуемой природной воде измеряют э. д. с. элемента



которая описывается уравнением:

$$E = E_{\text{элем}}^0 + \vartheta \lg a_{Na^+}, \quad (2)$$

где

$E_{\text{элем}}^0$ — стандартное значение э. д. с. элемента, равное разности

стандартного значения потенциала стеклянного электрода и потенциала каломельного полуэлемента $E_{\text{кал}}$;

$$\vartheta = 2,3 \frac{RT}{F}.$$

Значения $E_{\text{элем}}^0$ и ϑ находят экспериментальным путем. Для этого производят калибровочные измерения э.д.с. элемента в стандартных растворах NaCl (0,1; 0,05; 0,01 и 0,005 N) и, составив системы из уравнений (2), рассчитывают $E_{\text{элем}}^0$ и ϑ^* . В качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение этих величин. При помощи найденного уравнения рассчитывают активность ионов натрия (a_{Na^+}) в исследуемой воде по величине измеренной э.д.с. элемента.

Величина a_{Na^+} может быть найдена и графически. Для этого по результатам калибровочных измерений строят прямую зависимости э. д. с. элемента от отрицательного логарифма активности ионов натрия в стандартных растворах NaCl (рис. 1).

Значение f_{Na^+} в стандартных растворах NaCl принимают равным среднему значению $f_{\pm \text{NaCl}}$ (табл. 1).

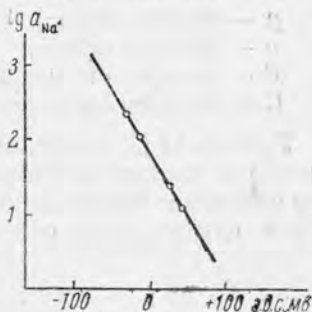


Рис. 1. Зависимость э.д.с. элемента от $-\lg a_{\text{Na}^+}$.

Таблица 1

Исходные данные для стандартных растворов NaCl при 25 °C

C_{NaCl}, N	f_{Na^+}	a_{Na^+}	$-\lg a_{\text{Na}^+}$
0,1	0,778	0,07780	1,1090
0,05	0,823	0,04115	1,3857
0,01	0,904	0,00904	2,0438
0,005	0,929	0,00464	2,3330

Величину f_{Na^+} в зависимости от анионного состава раствора и его ионной силы рассчитывают по одному из уравнений:

$$\lg f_{\text{Na}^+} = - \frac{AV\bar{\mu}}{1 + aBV\bar{\mu}} + 0,0521 \mu; \quad (3)$$

* Подробнее расчет величин $E_{\text{элем}}^0$ и ϑ приведен на стр. 29—30.

$$\lg f_{\text{Na}^+} = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + 10 C\mu^2; \quad (4)$$

$$\lg f_{\text{Na}^+} = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (5)$$

где

A — постоянная;

μ — ионная сила раствора;

a — ионный радиус;

B — постоянная для воды как растворителя;

C — эмпирическая постоянная.

Уравнение (3) применимо для расчетов f_{Na^+} во всех случаях независимо от состава природных вод, если их ионная сила $\mu \leq 0,05$. Это уравнение можно применить и при более высокой ионной силе в том случае, если соотношение эквивалентов

$$\frac{\text{SO}_4^{''}}{\text{Cl}' + \text{HCO}_3'} < 0,5,$$

т. е. в водах хлоридного и гидрокарбонатного классов по О. А. Алекину [3].

В природных водах, у которых $\frac{\text{SO}_4^{''}}{\text{Cl}' + \text{HCO}_3'} > 0,5$ (воды сульфатного класса по О. А. Алекину) и ионная сила лежит в пределах от 0,05 до 0,1, f_{Na^+} рассчитывают по уравнению (4).

Если соотношение $\frac{\text{SO}_4^{''}}{\text{Cl}' + \text{HCO}_3'} > 0,5$ и ионная сила природной воды лежит в пределах от 0,1 до 0,2, то величины f_{Na^+} рассчитывают по уравнению (5).

Значения постоянных A , aB и C в уравнениях (3), (4) и (5) приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Постоянные A и aB в уравнениях (3), (4) и (5)

Температура, °C	A	aB
15	0,498	1,304
18	0,500	1,308
20	0,502	1,312
25	0,506	1,316
30	0,511	1,320

Таблица 3

Постоянная C в уравнениях (4) и (5)

$\frac{SO_4''}{Cl' + HCO_3'}$	C	$\frac{SO_4''}{Cl' + HCO_3'}$	C
0,5	+0,024	4,0	-0,130
0,75	+0,007	5,0	-0,142
1,0	-0,015	7,0	-0,159
1,5	-0,049	10,0	-0,171
2,0	-0,076	20,0	-0,194
3,0	-0,108		

Величина ионной силы рассчитывается по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2 + z_3^2 c_3 + \dots + z_n^2 c_n), \quad (6)$$

где

$z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$ — заряды ионов;

$c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ — соответственно их концентрации в растворе, мол/л.

При расчете ионной силы достаточно использовать результаты определения концентрации ионов $Ca^{++}, Mg^{++}, Cl', SO_4'', HCO_3'$, а также приближенное содержание ионов Na^+ , найденное по разности эквивалентов между суммой анионов и суммой $Ca^{++} + Mg^{++}$.

Следует иметь в виду, что возможные погрешности в расчете ионной силы за счет допустимых ошибок при определении концентрации указанных ионов практически не оказывают влияния на точность вычисления величины коэффициента активности.

Метод «прямого» определения применим к водам с суммой ионов до 100 мг-экв/л и с содержанием натрия не менее 3 мг-экв/л. Точность метода $\pm 2\%$.

Метод «добавок» является разновидностью метода «прямого» определения и применяется при анализе природных вод с большим содержанием Ca^{++} и Mg^{++} . При отношении эквивалентов $\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{Na^+} > 6$ ошибка определения существенно увеличивается вследствие нарушения натриевой функции стеклянных электродов [4].

Во избежание этого в пробу воды вводят раствор $NaCl$ с известной концентрацией, чтобы снизить отношение $\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{Na^+}$ до величины меньше 6.

Первоначальную концентрацию ионов натрия в исследуемой воде вычисляют по уравнению

$$E = E_{\text{элем}}^0 + \vartheta \lg \left(\frac{v_1}{v_1 + v_2} c_{\text{Na}^+} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} c'_{\text{Na}^+} \right) f_{\text{Na}^+}, \quad (7)$$

где

E — э.д.с. элемента, измеренная в смеси исследуемой природной воды и раствора NaCl;

$E_{\text{элем}}^0$ и ϑ — постоянные, найденные из калибровочных измерений;

v_1 — объем исследуемой природной воды, к которому добавлен объем v_2 раствора NaCl, мл;

c_{Na^+} — концентрация ионов натрия в исследуемой воде, г-экв/л;

c'_{Na^+} — концентрация добавленного раствора NaCl, г-экв/л;

f_{Na^+} — коэффициент активности ионов натрия в смеси растворов.

Для упрощения расчетов раствор NaCl должен иметь ионную силу, равную ионной силе природной воды.

Величина

$$\left(\frac{v_1}{v_1 + v_2} c_{\text{Na}^+} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} c'_{\text{Na}^+} \right) f_{\text{Na}^+}$$

в уравнении (7) выражает активность ионов натрия (a_{Na^+}) в смеси растворов, т. е.

$$a_{\text{Na}^+} = \left(\frac{v_1}{v_1 + v_2} c_{\text{Na}^+} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} c'_{\text{Na}^+} \right) f_{\text{Na}^+}. \quad (8)$$

Для удобства расчетов по уравнению (7) сначала вычисляют a_{Na^+} по уравнению (8), а затем концентрацию натрия в исходной природной воде (c_{Na^+}).

Значение a_{Na^+} можно определить также графическим путем.

Величину f_{Na^+} вычисляют по одному из уравнений (3), (4), (5) в зависимости от ионной силы и полученного соотношения между анионами $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-}$ в смеси.

Область применения и точность метода «добавок» те же, что и метода «прямого» определения.

Упрощенная модификация метода «прямого» определения применима к водам с суммой ионов до 10 мг-экв/л и содержанием натрия не менее 0,2 мг-экв/л.

В таких разбавленных растворах (стандартном и испытуемом) коэффициенты активности ионов натрия не только близки к единице, но и мало различаются между собой. Поэтому можно допустить, в первом приближении, что равенство э. д. с. элемента в стандарт-

ном и испытуемом растворах соответствует равенству концентраций в обоих растворах.

Определение концентрации ионов натрия производится графическим путем по калибровочной прямой зависимости э. д. с. элемента от отрицательного логарифма концентрации ионов натрия в стандартных растворах NaCl с концентрациями 0,010; 0,005; 0,001 и 0,0002 N.

Точность метода $\pm 5\%$.

Конструкция элемента и измерительная установка

Стеклянные электроды с натриевой функцией, т. е. термодинамически обратимые по отношению к

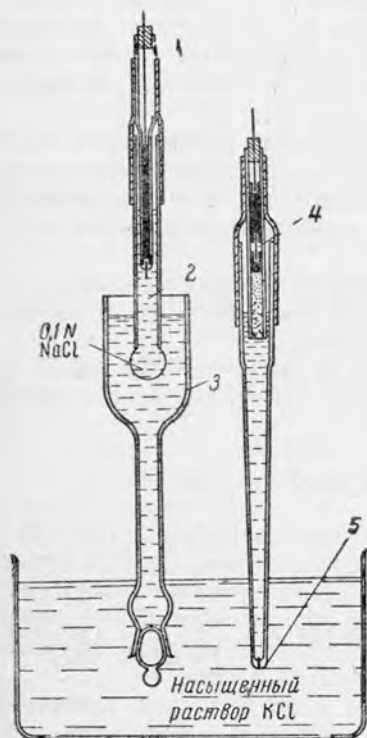


Рис. 2. Схема ячейки

1 — внутренний хлорсеребряный электрод; 2 — стеклянный электрод; 3 — сосудик с исследуемым раствором; 4 — капиллярный (насыщенный) полуэлемент; 5 — волокно асбеста.

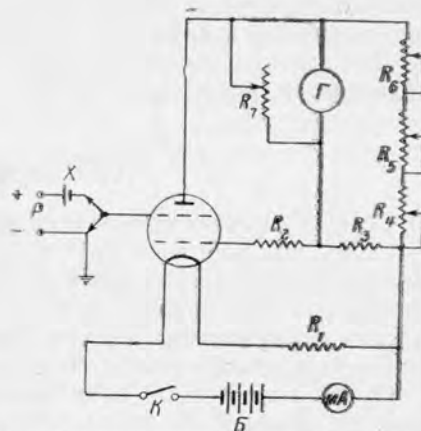


Рис. 3. Схема усилителя на лампе СИ-2.

P — клеммы потенциометра; X — измеряемый элемент; $R_1 = R_7 = 100$ ом; $R_2 = R_5 = 1$ ком; $R_3 = 500$ ом; $R_4 = 5$ ком; $R_6 = 50$ ом; Γ — зеркальный гальванометр М-21, $мА$ — миллиамперметр на 100 $мА$; $Б$ — батарея на 10 в; $К$ — ключ.

ионам натрия, изготовляют из стекла № 11 в виде тонкостенных шариков [5].

Состав стекла № 11 (в мол. %)

SiO_2	61,0
B_2O_3	11,0
Al_2O_3	3,0
Na_2O	25,0

Схема ячейки для измерений показана на рис. 2.

Внутри стеклянный электрод заполняют 0,1 *N* раствором хлористого натрия. В качестве внутреннего вспомогательного электрода служит хлорсеребряный электрод.

Свежеприготовленные стеклянные электроды перед употреблением вымачиваются в течение нескольких дней в концентрированном (3—5 *N*) растворе хлористого натрия и в дальнейшем хранятся в этом же растворе. Такая обработка электродов уменьшает время установления равновесия между электродным стеклом и раствором, а также улучшает обратимость электродов [6].

Электродом сравнения служит насыщенный каломельный полуэлемент, который соединяется с испытуемым раствором через шлиф.

Измерения э.д.с. элементов производятся компенсационным методом с потенциометром ППТВ-1 и ламповым усилителем, схема которого приведена на рис. 3.

В качестве усилителей тока могут быть применены разнообразные электрометрические лампы, позволяющие измерять э. д. с. элементов с высоким омическим сопротивлением.

Для достижения достаточной точности измерений (0,1 *mV*) нуль-прибором в усилителе служит зеркальный гальванометр М-21.

Ход определения

Во всех случаях применения стеклянного электрода с натриевой функцией кислые воды ($pH < 6$) предварительно нейтрализуют. Нейтрализацию производят в сосудике для измерения в присутствии индикатора нейтрального красного газообразным аммиаком, полученным продуванием воздуха через 2,5%-ный раствор аммиака. Для нейтрализации достаточно 3—4 пузырьков газа.

Пробу исследуемой воды наливают в сосудик для измерения (рис. 2)* объемом 15—20 *мл*, нейтрализуют, если нужно, затем открывают стеклянную пробку, чтобы смочить стенки шлифа для образования электролитического контакта между исследуемой водой и насыщенным раствором хлористого калия, и собирают измерительную ячейку, как показано на рис. 2.

Измерение э.д.с. элемента

стеклянный электрод || каломельный полуэлемент

в каждом исследуемом растворе производят на потенциометрической установке в течение 10—15 мин. до установления постоянного значения э.д.с.

* Сосудик для измерения перед употреблением тщательно моют хромовой смесью, чтобы удалить возможные жировые пленки со стенок шлифа, которые могут нарушить электролитическое соединение.

Перед измерением в исследуемой воде предварительно производят калибровочные измерения э.д.с. элемента в стандартных растворах хлористого натрия и рассчитывают постоянные $E_{\text{элем}}^0$ и Φ в уравнении элемента:

$$E = E_{\text{элем}}^0 + \Phi \lg a_{\text{Na}^+}$$

или строят прямую зависимости э. д. с. элемента от отрицательного логарифма активности ионов натрия в стандартных растворах.

Ввиду возможности дрейфа стеклянного электрода после измерений в исследуемых растворах необходимо повторить калибровочные измерения в одном или двух стандартных растворах.

Из результатов калибровочных измерений берут среднее значение постоянной $E_{\text{элем}}^0$.

По найденному уравнению элемента или графически находят активность ионов натрия в исследуемом растворе. Значения коэффициентов активности рассчитывают по уравнениям (3), (4) и (5) в зависимости от ионной силы раствора и его анионного состава.

Найденные величины активности и коэффициента активности ионов натрия используют для расчетов концентрации ионов натрия по уравнению (1). Если природные воды имеют высокую минерализацию, то их следует разбавить до величины минерализации, при которой пригодны предложенные уравнения для расчетов коэффициентов активности.

Пример расчета по методу «прямого» определения натрия. В результате калибровочных измерений в стандартных растворах NaCl с концентрациями 0,1; 0,05; 0,01 и 0,005 N, исходные данные для которых приведены в табл. 1, найдено, что э.д.с. элемента соответственно равна +0,0436; +0,0272; -0,0116 и -0,0287 в.

Э.д.с. элемента, как указано выше, описывается уравнением (2):

$$E = E_{\text{элем}}^0 + \Phi \lg a_{\text{Na}^+},$$

которое можно переписать в виде

$$E = E_{\text{элем}}^0 - \Phi \cdot (-\lg a_{\text{Na}^+}).$$

Подставляя полученные значения э.д.с., имеем:

$$1) +0,0436 = E_{\text{элем}}^0 - \Phi \cdot 1,1090$$

$$2) +0,0272 = E_{\text{элем}}^0 - \Phi \cdot 1,3857$$

$$3) -0,0116 = E_{\text{элем}}^0 - \Phi \cdot 2,0438$$

$$4) -0,0287 = E_{\text{элем}}^0 - \Phi \cdot 2,3330$$

Эти уравнения можно сгруппировать в системы по два; например, первое уравнение со вторым, первое с третьим и т.д. и решить относительно Φ . Так, вычитая из первого уравнения второе, получаем $0,0164 = \Phi \cdot 0,2767$, откуда $\Phi_{(1,2)} = 0,0592$.

Точно таким же путем находим величины $\Phi_{(1,3)} = 0,0591$; $\Phi_{(1,4)} = 0,0591$; $\Phi_{(2,3)} = 0,0590$; $\Phi_{(2,4)} = 0,0590$; $\Phi_{(3,4)} = 0,0591$.

Среднее арифметическое $\Phi_{\text{ср}} = 0,0591$, эту величину и принимаем в качестве постоянной в уравнении э.д.с. элемента. Теперь легко рассчитать $E_{\text{эле}}^0$.

Подставив величину $\Phi_{\text{ср}}$ в уравнение элемента для 0,1 N раствора NaCl, имеем:

$$+0,0436 = E_{\text{эле}}^0 - 0,0591 \cdot 4 \cdot 1,090, \text{ откуда } E_{\text{эле}}^0 = 0,1091.$$

Последующие уравнения дают соответственно ${}^2E_{\text{эле}}^0 = 0,1091$; ${}^3E_{\text{эле}}^0 = 0,1092$; ${}^4E_{\text{эле}}^0 = 0,1092$. Среднее значение $E_{\text{эле}}^0$ отвечает величине 0,1092. Таким образом, зависимость э.д.с. элемента от активности ионов натрия в растворе выражается уравнением:

$$E = 0,1092 + 0,0591 \lg a_{\text{Na}^+},$$

которое используем для вычисления a_{Na^+} в исследуемых растворах.

Пусть измеренная э.д.с. элемента в исследуемом растворе оказалась равной $-0,0125$ в. Тогда имеем:

$$-0,0125 = 0,1092 + 0,0591 \lg a_{\text{Na}^+},$$

откуда

$$-\lg a_{\text{Na}^+} = \frac{0,0125 + 0,1092}{0,0591} = 2,063,$$

а $\lg a_{\text{Na}^+} = -3,937$, что отвечает $a_{\text{Na}^+} = 0,00865$.

Если ионная сила исследуемой воды $\mu = 0,03617$, то f_{Na^+} , вычисленное по уравнению (5), соответствует величине 0,841. Тогда по уравнению (1) находим

$$c_{\text{Na}^+} = \frac{a_{\text{Na}^+}}{f_{\text{Na}^+}} = \frac{0,00865}{0,841} = 0,01028 \text{ экв Na}^+ / \text{л}$$

или 10,28 мг-экв Na⁺ / л.

Пример расчета по методу «добавок». При исследовании природной воды оказалось, что $\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{\text{Na}^+} = 9,6$, т. е. больше 6. Ионная сила воды $\mu = 0,1130$.

Для снижения отношения $\frac{\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}}{\text{Na}^+}$ к $v_1 = 90$ мл природной воды было добавлено $v_2 = 10$ мл раствора NaCl с той же ионной силой (0,1130). При измерениях найдена э.д.с. элемента, равная $-0,0097$ в.

Тогда $-0,0097 = 0,1092 + 0,0591 \lg a_{\text{Na}^+}$, где a_{Na^+} — активность ионов натрия в смеси растворов.

Расчет дает величину $a_{\text{Na}^+} = 0,01023$.

В смеси растворов $\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-} < 0,5$ величина f_{Na^+} , рассчитанная по уравнению (5) для $\mu = 0,1130$, равна 0,701 при $t = 25^\circ\text{C}$.

Подставив эти данные в уравнение (8), имеем:

$$0,01023 = \left(\frac{90}{90+10} c_{\text{Na}^+} + \frac{10}{90+10} \cdot 0,1130 \right) \cdot 0,701, \text{ откуда } c_{\text{Na}^+} = 0,00366 \text{ г-экв Na}^+/\text{л или } 3,66 \text{ мг-экв Na}^+/\text{л}.$$

Пример расчета по упрощенной модификации метода «прямого» определения. При калибровочных измерениях в стандартных растворах NaCl с концентрациями 0,010; 0,005; 0,001 и 0,0002 M получена прямая зависимости э.д.с. элемента от отрицательного логарифма

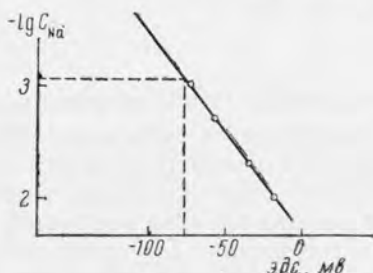


Рис. 4. Зависимость э. д. с. элемента от $-\lg C_{\text{Na}^+}$.

концентрации ионов натрия (рис. 4). Измерение в исследуемой природной воде дало э.д.с. элемента, равное $-0,080 \text{ мВ}$, что отвечает величине $-\lg c_{\text{Na}^+} = 3,05$ или составляет $0,89 \text{ мг-экв Na}^+/\text{л}$.

Метод стеклянного электрода позволяет в течение рабочего дня определить содержания натрия в 15—20 пробах воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Горемыкин и П. А. Крюков. О применении стеклянного электрода с натриевой функцией для определения концентрации ионов натрия. Гидрохимические материалы, 1958 г., т. XXVIII, стр. 170—179.
2. В. Э. Горемыкин и П. А. Крюков. Применение стеклянного электрода с натриевой функцией при анализе природных вод. Гидрохимические материалы, 1958 г., т. XXVIII, стр. 180—197.
3. О. А. Алекин. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат, 1953 г.
4. В. Э. Горемыкин. Влияние ионов Ca^{++} и Mg^{++} на натриевую функцию стеклянных электродов. Гидрохимические материалы, т. XXIX, стр. 205—210.
5. П. А. Крюков и В. Г. Сочеванов. К методике измерения pH со стеклянными электродами. Гидрохимические материалы, 1954 г., т. XXII, стр. 96—103.
6. В. Э. Горемыкин. О свойствах стеклянных электродов с натриевой функцией. Гидрохимические материалы, 1957 г. т. XXVI, стр. 218—225.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ИОНОВ ПРЯМЫМ ТИТРОВАНИЕМ НИТРАТОМ СВИНЦА

Описываемые здесь методы [1—3] дают возможность определять содержание SO_4^{2-} в сульфатных и сульфатнохлоридных водах наиболее простым методом — прямым титрованием с цветным индикатором. Дополнительное введение описанных ниже достаточно простых операций, устраняющих влияние мешающих ионов (Ca^{2+} и Cl^-), позволяет определять содержание SO_4^{2-} практически в водах любого состава.

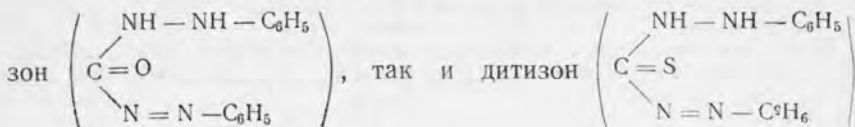
Высокая чувствительность описываемых методов, близкая к чувствительности колориметрических методов, позволяет применять их при анализе маломинерализованных вод (атмосферных осадков) и при органическом объеме исследуемой воды.

В то же время они могут быть использованы и для макроопределений SO_4^{2-} . В зависимости от взятой концентрации раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и от условий титрования можно определять от 10 мкг до 100 мг SO_4^{2-} в пробе. Точность определения при содержании в пробе 10—50 мкг SO_4^{2-} составляет 5—10%, при более высоком содержании 1—2%.

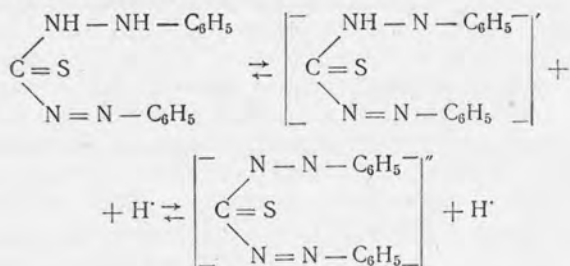
ПРИНЦИП МЕТОДА

Описываемые методы основаны на двух реакциях: осаждении сульфатных ионов в виде труднорастворимого сульфата свинца и реакции избыточных ионов свинца с индикатором (дифенилкарбадином или дитизоном) с образованием ярко-красных внутрикомплексных соединений свинца.

Являясь слабыми двухосновными кислотами, как дифенилкарба-



диссоциируют в две ступени:



Так как вторая константа диссоциации много меньше первой (для дитизона, например, по данным Л. М. Кульберга [4, стр. 196], $K_1 = 2 \cdot 10^{-9}$ и $K_2 < 1 \cdot 10^{-15}$), свинец дает с дифенилкарбазоном и дитизоном кислые соли.

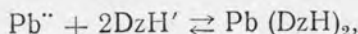
Обозначив кислотный остаток индикатора как Dz'' , можно записать:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{Dz H}']}{[\text{Dz H}_2]} \dots \dots \dots (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{Dz}']}{[\text{Dz H}']} \dots \dots \dots$$

и



откуда

$$K_1 = \frac{[\text{Pb}^{++}][\text{Dz H}']^2}{[\text{Pb}(\text{Dz H})_2]}. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) находим:

$$[\text{Pb}(\text{Dz H})_2] = \frac{(K_1)^2 [\text{Dz H}_2]^2 [\text{Pb}^{++}]}{K' [\text{H}']^2}. \quad (3)$$

Считая концентрацию индикатора постоянной, имеем:

$$[\text{Pb}(\text{Dz H})_2] = K \frac{[\text{Pb}^{++}]}{[\text{H}']^2},$$

т. е. концентрация комплексной соли свинца обратно пропорциональна квадрату концентрации водородных ионов. Это обстоятельство является особенно важным, так как, изменяя pH среды, можно регулировать условия титрования таким образом, чтобы изменение окраски индикатора вызывалось достаточным избытком ионов свинца после осаждения SO_4^{--} . Допустив, как это принято в

теории индикаторов, [5, стр. 115], что изменение окраски улавливается визуально, когда $1/10$ часть индикатора переходит в иначе окрашенную форму, имеем:

$$[\text{Pb}(\text{DzH})_2] = \frac{1}{10} [\text{DzH}_2].$$

Концентрация индикатора в конце титрования может быть вычислена по формуле

$$[\text{DzH}_2] = \frac{v_1 c_{\text{инд}} \cdot 10}{v_2 M_{\text{DzH}_2}},$$

где

v_1 — объем добавленного в пробу индикатора, *мл*;

$c_{\text{инд}}$ — концентрация индикатора, %;

v_2 — объем пробы в конце титрования, *мл*;

M_{DzH_2} — молекулярный вес индикатора.

Подставив значения $[\text{DzH}_2] \approx 10[\text{Pb}(\text{DzH}_2)]$ и $[\text{Pb}^{''}] = \sqrt{S_{\text{PbSO}_4}}$ в уравнение (3), находим величину концентрации водородных ионов, при которой переход окраски наступает не раньше, чем будет добавлено количество $\text{Pb}^{''}$, эквивалентное содержанию сульфатных ионов в пробе:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{10 (K')^2}{K} \cdot [\text{DzH}_2] \cdot \sqrt{S_{\text{PbSO}_4}}, \quad (4)$$

где

S_{PbSO_4} — произведение растворимости сульфата свинца в условиях титрования, регулируемое, в зависимости от количества сульфатных ионов в пробе и от концентрации применяемого раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавлением спирта (титрование с дифенилкарбазоном) или ацетона (титрование с дитизоном).

Верхний предел концентрации водородных ионов, обеспечивающий переход окраски при введении достаточно малого избытка ионов свинца после осаждения $\text{SO}_4^{''}$, можно рассчитать, подставив в уравнение (3)

$$[\text{Pb}^{''}] = \frac{\Delta v}{v} c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2},$$

где

Δv — расход раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на вызов окраски (0,01—0,02 *мл*);

v — объем пробы в конце титрования (включая добавленный спирт или ацетон и расход раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), *мл*;

$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ — концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, *г-мол/л*.

Установление рН в требуемых пределах практически не составляет особых затруднений и не требует введения дополнительных индикаторов, так как дифенилкарбазон и дитизон являются рН-индикаторами с переходом окраски при понижении рН из oran-

жевой в бледно-желтую (дифенилкарбазон) и из оранжевой в зеленую (дитизон). Интервал оптимальных значений pH для дитизона составляет 3,5—5 и для дифенилкарбазона 4,5—6.

Растворимость $PbSO_4$ в воде довольно высокая $—4 \cdot 10^{-2}$ г/л, поэтому для количественного осаждения титрование необходимо проводить с добавками органических растворителей.

Осаждение $PbSO_4$ можно считать достаточно полным, если при титровании пробы к моменту перехода окраски индикатора в растворе остается 0,1% исходного количества сульфатных ионов. В эквивалентной точке $S_{PbSO_4} = [SO_4'']^2$. Когда в пробе остается 0,1% исходного количества SO_4'' , то

$$[SO_4''] = [SO_4'']_{исх} \cdot 10^{-3},$$

$$[SO_4'']_{исх} = \frac{m}{v \cdot 96,08} \approx \frac{m}{v} \cdot 10^{-2} \text{ г-мол/л},$$

где

m — количество SO_4'' в пробе до титрования, мг;

v — объем пробы в конце титрования, мл,

откуда

$$S_{PbSO_4} = \frac{m^2}{v^2} \cdot 10^{-10}.$$

В качестве органических добавок для снижения растворимости $PbSO_4$ используют спирт (при титровании с дифенилкарбазоном) и ацетон (при титровании с дитизоном)*.

Добавка спирта или ацетона дает возможность снизить произведение растворимости $PbSO_4$ до 10^{-12} — 10^{-13} [6], что обеспечивает полноту осаждения при содержании SO_4'' до 10 мг в пробе.

Каждый из предлагаемых индикаторов имеет свои положительные и отрицательные качества и в соответствии с этим свою область применения; поэтому целесообразно различать два метода:

- 1) прямое титрование сульфатных ионов нитратом свинца в водноспиртовой среде с индикатором дифенилкарбазоном;
- 2) прямое титрование сульфатных ионов нитратом свинца в водно-ацетоновой среде с индикатором дитизоном.

К достоинствам первого метода следует отнести очень высокую чувствительность, позволяющую определять в пробе до 10 мг SO_4'' ; сравнительно высокий допустимый уровень хлоридных ионов ($\frac{Cl' \text{ мг}}{SO_4'' \text{ мг}}$ до 60); меньшую по сравнению с дитизоном чувствительность дифенилкарбазона к ионам тяжелых металлов и, наконец, возможность одновременного определения хлоридных и сульфатных ионов в

* При выборе органического растворителя учтен эффект повышения устойчивости соответствующего комплексного соединения свинца.

одной пробе. Эти качества делают дифенилкарбазоновый метод ценным при микро-и ультрамикроопределении $\text{SO}_4^{''}$, особенно при ограниченном объеме исследуемой воды.

Отрицательные же стороны метода следующие: недостаточная устойчивость дифенилкарбазоната свинца при концентрациях спирта менее 40% и при значениях pH ниже 4—4,5, что создает затруднение при установлении pH перед титрованием.

Второй, дитизоновый метод, уступая дифенилкарбазоновому на порядок по чувствительности и по допустимому уровню хлоридных ионов, имеет прекрасный переход окраски (от зеленой к ярко-красной); область оптимальных значений pH (3—5) создается без каких-либо затруднений; дитизонат свинца устойчив при концентрациях ацетона от 20% и выше.

Методы несколько отличаются один от другого в отношении влияния посторонних ионов на точность определения.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ИОНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

На точность определения обоими методами в наибольшей степени влияют: $\text{Ca}^{''}$ (образование осадка CaSO_4 при добавлении спирта или ацетона), Cl' и $\text{PO}_4^{'''}$ (реакция с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и тяжелые металлы (реакция с индикатором); в гораздо меньшей степени влияют Na' , $\text{Mg}^{''}$ и NO_3' (инертные ионы, повышающие только ионную силу раствора).

В табл. 1 и 2 приведены экспериментально найденные допустимые отношения $\frac{\text{Ca}^{''}}{\text{SO}_4^{''}}$ и $\frac{\text{Cl}'}{\text{SO}_4^{''}}$

Таблица 1

Предельно допустимые отношения $\frac{\text{Ca}^{''}}{\text{SO}_4^{''}}$ (в г-экв)

Метод	Нормальность р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$					
	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
Дифенилкарбазоновый	—	1,25	1,25	1,00	0,2	0,02
Дитизоновый	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5	—

Примечание. Прочерки (в табл. 1, 2, 4 и 6) означают, что раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ данной концентрации не применим для данного метода.

Предельно допустимые отношения $\frac{\text{Cl}'}{\text{SO}_4^{''}}$ при дифенилкарбазоновом методе, проводя титрование в 96%-ном спирте, удается поднять до 80,

Таблица 2

Предельно допустимые отношения $\frac{Cl'}{SO_4''}$ (в г-экв)

Метод	Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$				
	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
Дифенилкарбазоновый	1,5	3	12	40	60
Дитизиновый	7,5	7,5	8,0	8,0	—

при дитизиновом же методе отношение $\frac{Cl'}{SO_4''} = 8$ остается пределом.

Карбонатные ионы при подготовке пробы к титрованию (при нейтрализации) разлагаются, но растворенная углекислота затрудняет регулировку рН. При содержании в пробе более 0,1 мг HCO_3' как в дифенилкарбазоновом, так и в дитизиновом методах необходимо удаление углекислоты, образовавшейся после подкисления пробы, кипячением или продуванием.

Растворенная кремнекислота мешает определению при сравнительно высоких концентрациях, которых трудно ожидать для природных вод (табл. 3).

Таблица 3

Предельно допустимые содержания кремневой кислоты

Дифенилкарбазоновый метод		Дитизиновый метод	
Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$	Допустимое содержание Si в пробе, мг	Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$	Допустимое содержание Si в пробе, мг
0,02	10	0,05	15
0,01	7	0,02	12
0,001	0,5	0,01	10

Так как титрование с дитизоном проходит при более низких значениях рН, чем титрование с дифенилкарбазоном, то при дитизиновом методе кремнекислота влияет в меньшей степени на результаты определения SO_4'' , чем при дифенилкарбазоновом.

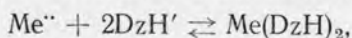
Ионы алюминия в наших условиях, когда рН устанавливается в заданных пределах, не оказывают существенного влияния на титрование сульфатных ионов (табл. 4).

Таблица 4

Предельно допустимые отношения $\frac{Al^{+++}}{SO_4^{--}}$ (в г-эке)

Метод	Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$		
	0,05	0,02	0,01
Дифенилкарбазоновый	—	1	2,5
Дитизоновый	0,1	1	4

Ионы некоторых тяжелых металлов реагируют с дифенилкарбазоном и с дитизоном так же, как и ионы свинца, т. е. с образованием ярко окрашенных комплексных соединений по реакции:



откуда

$$[Me^{++}] = K_{Me} \frac{[Me(DzH)_2]}{[DzH']^2}.$$

Допустим, что концентрация комплексного соединения тяжелого металла не мешает наблюдению перехода окраски, если она не превышает $\frac{1}{2}$ от концентрации комплексного соединения свинца, необходимой для создания улавливаемой визуальной окраски, т. е. $\frac{1}{20}$ от концентрации индикатора; тогда предельно допустимая концентрация ионов металла будет:

$$[Me^{++}] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot K_{Me} \frac{[DzH_2]}{[DzH']^2}$$

и, выражая $[DzH']$ через константу диссоциации индикатора K , имеем:

$$[Me^{++}] = 5 \cdot 10^{-2} \frac{K_{Me} [H^+]^2}{(K)^2 [DzH_2]}.$$

Концентрацию водородных ионов устанавливают в зависимости от концентрации применяемого раствора $Pb(NO_3)_2$ из уравнения (4) (стр. 34).

В табл. 5 приведены предельно допустимые количества тяжелых металлов, найденные экспериментально. Для дитизона эти количества близки к рассчитанным по приведенной выше формуле; для дифенилкарбазона таких расчетов сделать нельзя из-за отсутствия данных по диссоциации дифенилкарбазона и стойкости его комплексных соединений.

Допустимое содержание меди при дифенилкарбазоновом методе

Таблица 5

Предельно допустимые содержания тяжелых металлов

Метод	Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$	Содержание тяжелых металлов в пробе, мкг					
		Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
Дифенилкарбазоновый	0,1	25 000	1400	16	160	70	450
	0,01	2 500	600	1	6	15	30
Дитизоновый	0,01	1000	200	3	20	80	120
	0,001	20	20	0,5	3	10	15

можно повысить соответственно до 80 и 10 мкг, если добавлять в пробу перед титрованием 0,05—0,1 мл 1%-ного раствора рубеоново-дородной кислоты.

Наименьшее влияние на определение SO_4^{--} дифенилкарбазоновым и дитизоновым методами оказывают Na^+ , Mg^{++} , NO_3^- (табл. 6)

Таблица 6

Предельно допустимые отношения $\frac{Na^+, Mg^{++}, NO_3^-}{SO_4^{--}}$ (в экв)

Метод	Нормальность р-ра $Pb(NO_3)_2$					
	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
Дифенилкарбазоновый	—	—	10	15	40	60
Дитизоновый	10	15	40	200	—	—

Значительно более сложен вопрос о влиянии растворимых в воде органических веществ, которые, присутствуя в больших концентрациях, собственной окраской затрудняют наблюдение перехода окраски, оказывая стабилизирующее действие на кристаллы $PbSO_4$; затрудняют их рост и способствуют образованию мелкодисперсного осадка с сильноразвитой поверхностью, который сорбирует и индикатор, и соединение свинца с индикатором, что также затрудняет наблюдение перехода окраски. Наконец, некоторые природные органические вещества сами реагируют со свинцом, образуя достаточно прочные комплексы, что, в свою очередь, приводит к искаженным результатам.

Для удаления ионов кальция и тяжелых металлов пробу перед определением сульфатных ионов необходимо катионировать. Катионирование может быть проведено либо статическим (встрахи-

ванием в цилиндрах), либо динамическим (на колонках) методами. Встряхивание в цилиндрах (катионирование) удобно для вод с малым содержанием $\text{SO}_4^{''}$, когда на определение требуются сравнительно большие объемы исследуемой воды (50—200 мл).

Для устранения влияния растворенных органических веществ нужно концентрировать сульфатные ионы на окиси алюминия. Если концентрирование на окиси алюминия недостаточно снижает содержание растворенных органических веществ, то следует применить катионирование с последующим прокаливанием сухого остатка после нейтрализации и выпаривания пробы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Выбор метода определяется содержанием сульфатных ионов в пробе и составом исследуемой воды. Практика показала, что при содержании до 100 мг $\text{SO}_4^{''}$ /л более удобен дифенилкарбазоновый метод с обязательным катионированием, так как обычно в таких водах содержание кальция превышает допустимую норму (табл. 1). Для вод с высоким содержанием хлоридных ионов ($\frac{\text{Cl}'}{\text{SO}_4^{''}} > 50$) следует применять дифенилкарбазоновый метод с предварительным концентрированием $\text{SO}_4^{''}$ на окиси алюминия.

При содержании в пробе более 100 мг $\text{SO}_4^{''}$ /л и при содержании хлоридных ионов [не выше предельной нормы ($\frac{\text{Cl}'}{\text{SO}_4^{''}} < 7$)] рекомендуется дитизоновый метод.

Содержание кальция в водах с концентрацией $\text{SO}_4^{''}$ более 100 мг/л редко превышает допустимую норму.

1. Определение $\text{SO}_4^{''}$ дифенилкарбазоновым методом

Условия применения метода приведены в табл. 7.

а. Ход определения при содержании более 10 мг $\text{SO}_4^{''}$ /л. Исследуемую воду катионируют на колонке или методом встряхивания в цилиндре. В цилиндр с резиновой пробиркой емкостью 100—200 мл берут анализируемую воду в объеме на 10—20 мл больше, чем необходимо для определения, вносят смолу в Н-форме в количестве, обеспечивающем полноту поглощения катионов (0,5—2 г, в зависимости от минерализации воды). Если для катионирования требуется более 2 г смолы, то следует применить колонку.

Цилиндр со смолой встряхивают в течение 10 мин., оставляют в вертикальном положении 5—10 мин. для оседания смолы, после чего осторожно, не взмучивая осадка, отбирают объем, требуемый для определения, в стаканчик емкостью 100—200 мл. Пробу выпари-

Таблица 7

Условия определения сульфатных ионов дифенилкарбазоновым методом

Ожидаемое содержание SO_4^{2-} в пробе, мг	Нормальность р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Объем пробы после выпаривания, мл	Количество добавленного спирта, мл	Максимальный расход р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, мл
2—10	0,02	10	10	10
0,5—2,5	0,01	5	8	5
0,1—1,0	0,005	2	5	2
0,05—0,1	0,0025	1	5	1
0,02—0,05	0,001	Выпаривается до-суха	5	1
0,01—0,02	0,0005 (Спиртовой раствор)	То же	5	1

вают до 30—50 мл и нейтрализуют 0,05 *N* раствором NaOH по дифенилкарбазону (3—5 капель 1%-ного спиртового раствора) до появления оранжевой окраски. Избыток NaOH оттитровывают несколькими каплями 0,02 *N* раствора CH_3COOH до перехода окраски из оранжевой в бледно-желтую. После нейтрализации пробу выпаривают до необходимого объема (табл. 7), добавляют спирт, 10 капель индикатора и титруют раствором нитрата свинца до бледно-розовой окраски. При добавлении избытка ионов свинца глубина окраски должна усиливаться.

б. Ход определения при содержании менее 10 мг SO_4^{2-} /л. Объем исследуемой воды выпаривают до 5—10 мл в стаканчике из кварца или термостойкого стекла и фильтруют через колонку для катионирования со скоростью 1 капля в 5 сек. Стаканчик обмывают тремя порциями по 2 мл дистиллята, и каждую порцию промывной воды фильтруют через колонку. Фильтрат собирают в кварцевый стаканчик емкостью 50 мл, добавляют 5 капель 2,5%-ного аммиака, выпаривают на водяной бане досуха, добавляют требуемые количества воды и спирта (табл. 7), 5 капель индикатора и титруют раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до появления окраски.

в. Ход одновременного определения в одной пробе Cl^- после определения SO_4^{2-} -ионов. Пробу воды, оттитрованную по предыдущему (пункт «б») раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, подкисляют азотной кислотой (1 капля 0,1 *N* раствора HNO_3 на каждые 5 мл пробы) и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до перехода окраски из желтой в фиолетовую, как при меркуриметрическом определении хлоридных ионов.

При одновременном определении сульфатных и хлоридных ионов в пробу нельзя вводить рубановодородную кислоту, рекомендованную для связывания ионов меди.

г. **Ход определения сульфатных ионов в присутствии больших количеств хлоридных ионов.** Концентрирование сульфатных ионов на окиси алюминия дает возможность повысить допустимое отношение $\frac{Cl'}{SO_4}$ в исследуемой воде от 80 до $1,5 \cdot 10^4$, т. е. возможность

микроопределения $SO_4^{''}$ в насыщенных растворах хлоридов.

Определение проводят следующим образом. Объем анализируемой воды, содержащей 0,5—5 мг $SO_4^{''}$ (не менее 25 мл) подкисляют 1 N раствором HNO_3 (1 мл на 100 мл пробы)* и пропускают через колонку с окисью алюминия в нитратной форме со скоростью 1—2 капли в 1 сек. После фильтрования пробы для десорбции хлоридных ионов (если $\frac{Cl'}{SO_4} > 5000$) колонку промывают 5 мл 0,5%-ного раствора $NaNO_2$ и 4 раза (по 10 мл) дистиллированной водой.

Сульфатные ионы десорбируют с окиси алюминия двумя порциями по 10 мл 2,5%-ного раствора аммиака. Элюат выпаривают до 4—5 мл, добавляют 15 мл спирта, 10 капель индикатора и титруют 0,02 или 0,01 N раствором $Pb(NO_3)_2$ до устойчивой розовой окраски.

Заполнение колонки окисью алюминия и подготовку ее к употреблению производят следующим путем. Вначале окись алюминия отмывают декантацией от мелкой фракции, чтобы не забивалась колонка и можно было легко регулировать скорость фильтрации. Для этого 10—20 г окиси алюминия («для хроматографии») помещают в мерный цилиндр емкостью 50—100 мл с притертой пробкой, заливают ее дистиллированной водой слоем 10—12 см, взмучивают, дают отстояться 1 мин., мутную жидкость над осадком сливают и выбрасывают. Так повторяют 10 раз. Промытой окисью алюминия заполняют колонку, высота слоя 4—5 см. После заполнения колонки фильтруют через нее со скоростью 1 капля в 1 сек. вначале 100 мл 1 N раствора Na_2CO_3 и промывают дистиллированной водой 4 раза по 10 мл, затем 15 мл 1 N раствора HNO_3 и промывают дистиллированной водой 2 раза по 10 мл.

Для регенерации окиси алюминия, после десорбции $SO_4^{''}$ аммиаком, сначала промывают ее 2 раза дистиллированной водой по 10 мл, фильтруют через нее 15 мл 1 N раствора HNO_3 и снова промывают 2 раза дистиллированной водой по 10 мл. Окись алюминия в колонке заменяют через каждые 50 определений.

2. Определение $SO_4^{''}$ дитизоновым методом

В зависимости от ожидаемой концентрации $SO_4^{''}$ выбирают условия применения метода (табл. 8).

* Если вода имеет щелочную реакцию, то ее предварительно нейтрализуют 1 N раствором HNO_3 по дифенилкарбазону.

Таблица 8

Условия определения сульфатных ионов дитизионовым методом

Ожидаемая концентрация SO_4^{2-} , мг/л	Нормальность р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Объем пробы, мл	Количество добавленных реактивов, мл		Максимальный объем пробы в конце титрования, мл	Концентрация ацетона в процессе титрования, %
			ацетон	0,1 N р-р HCl		
Более 500	0,1	10—20	8—15	1—3	45	Не ниже 30
100—5 000	0,025	5—10	5—10	0,2—0,5	25	» » 40
50—2 000	0,01	5—10	6—12	0,08—0,1	20	» » 40
25—500	0,005	2—5	5—10	0,05—0,1	15	» » 60

Ко взятому объему исследуемой воды (табл. 8) добавляют ацетон и 10 капель индикатора (насыщенный раствор дитизона в ацетоне), после чего проба обычно (при $\text{pH} > 4$) окрашивается в желтый цвет. Добавляют по каплям 0,1 N раствор HNO_3 до перехода окраски в ярко-зеленую. Если при этом расход кислоты превышает 3 мл для 0,1 N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2 мл для 0,025 N, 1 мл для 0,01 N и 0,5 мл для 0,005 N растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), то определение следует повторить (без добавления к пробе ацетона и дитизона), добавив сразу необходимое количество кислоты и удалив образовавшуюся CO_2 кипячением. После кипячения и охлаждения добавляют (табл. 8) ацетон, индикатор, кислоту * и титруют пробу раствором нитрата свинца до перехода окраски из зеленой в красную.

Если в процессе титрования концентрация ацетона понижается ниже требуемой (табл. 8), то следует добавить соответствующее количество ацетона.

При большом расходе раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ объем пробы с учетом добавок ацетона может превысить допустимый объем (табл. 8), и переход окраски станет менее отчетливым. В этом случае следует повторить определение, взяв меньший объем воды или большую концентрацию раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Реактивы

1. 96%-ный этиловый спирт. Можно пользоваться регенерированным спиртом. Регенерацию проводят следующим образом. Остатки спирта, по возможности без взмучивания осадка, переносят в колбу Вюрца, добавляют 1 N раствор NaOH до ярко-оранжевой

* Нейтрализацию можно проводить по дифенилкарбазону без добавления ацетона или спирта. В этом случае отпадает необходимость повторного определения. В нейтрализованную по дифенилкарбазону пробу добавляют ацетон, индикатор дитизон и по каплям HCl до перехода окраски в ярко-зеленую.

окраски и отгоняют спирт (пятишариковый дефлегматор). При температуре 80—82° С отгон прекращают. Полученный дистиллят, имеющий слабощелочную реакцию, нейтрализуют 0,1 *N* раствором HCl по бромфеноловому синему и вторично перегоняют. Отгон прекращают при 80° С. Полученный 80—85%-ный спирт вполне пригоден для работы.

2. Ацетон (ч. д. а.).

3. 1%-ный раствор дифенилкарбазона в 96%-ном этиловом спирте (индикатор).

Если в анализируемой воде присутствует медь (малиновая окраска после нейтрализации перед титрованием $Pb(NO_3)_2$, при более высокой концентрации меди—бурый осадок), то индикатор следует добавить примерно один процент (по весу) рубеоноводородной кислоты.

4. Насыщенный раствор дитизона в ацетоне (индикатор). Индикатор сохраняется в темной склянке 1—2 дня, в зависимости от примесей воды в ацетоне. Перед растворением дитизон должен быть очищен от продуктов окисления. Для этого помещают его на фильтр и промывают ацетоном до тех пор, пока окраска фильтра из грязно бурой не перейдет в чисто зеленую.

5. Титрованные растворы нитрата свинца. Растворы с концентрацией выше 0,01 *N* готовят по приблизительным навескам нитрата свинца, оставляют для отстаивания на 1—2 дня и фильтруют.

Точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам сульфата калия, проводя титрование в соответствии с условиями (табл. 7—8), без катионирования и предварительной нейтрализации пробы.

Растворы с концентрациями ниже 0,01 *N* готовят разбавлением растворов более высоких концентраций.

6. Стандартные растворы сульфата калия. Готовят из точных навесок перекристаллизованного и высушенного при 200° С сульфата калия (х. ч.).

7. Титрованный раствор $Hg(NO_3)_2$. Титр устанавливают по стандартным растворам NaCl в условиях, при которых проводят одновременное определение SO_4^{2-} и Cl^- .

8. Катиониты марок: КУ-2, КУ-6, КФ-1.

Перед употреблением смолы должны быть проверены на растворимость сульфогрупп. Для этого через колонку пропускают 100—200 мл бидистиллята, нейтрализуют аммиаком, выпаривают и определяют содержание сульфатных ионов. При определении очень малых количеств SO_4^{2-} (100—10 мкг) следует вводить поправку на вымывание сульфатных ионов из смолы, учитывая объем пробы, пропущенной через колонку. Регенерацию и подготовку смол проводят общепринятыми методами.

9. Окись алюминия «для хроматографии».

10. 0,05 *N* раствор NaOH. Предохранять от загрязнения углекислотой воздуха.

11. 1 *N* раствор Na_2CO_3 .

12. 2,5%-ный раствор аммиака.

13. 0,5%-ный раствор NaNO_3 .

14. 0,02 *N* раствор CH_3COOH .

15. 0,1 *N* раствор HNO_3 .

16. 1 *N* раствор HNO_3 .

17. 0,1 *N* раствор HCl.

Посуда и оборудование

1. Посуду и бюретки для титрования выбирают в зависимости от нормальности раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 9).

Таблица 9

Выбор посуды для титрования и бюреток в зависимости от нормальности раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Нормальность р-ра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Посуда для титрования	Емкость бю- ретки, мл	Цена деления, мл
0,1	Коническая колба емкостью 100 мл .	25	0,05
0,025	То же	10	0,02
0,01	Коническая колба емкостью 50—100 мл, стакан емкостью 50 мл	5	0,02
0,005	Коническая колба емкостью 50 мл, стакан емкостью 50 мл	2	0,01
0,001	Стакан емкостью 50 мл	1	0,01

Посуда, употребляемая для выпаривания проб, во избежание щелачивания должна быть из кварца или из термостойкого стекла.

Для титрования 0,01—0,001 *N* растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ удобны микробюретки со шприцами.

2. Колонки для катионирования. При содержании более 10 мг SO_4^{2-} применяют колонки высотой 10—12 см, диаметром 8—10 мм, с расширенной верхней частью до 20—30 мм. Колонки заполняют смолой, высота слоя 6—8 см.

Для катионирования проб, содержащих менее 10 мг $\text{SO}_4^{2-}/\text{л}$, применяют колонку диаметром 5—6 мм с фильтром из пористого стекла в донной части; высота колонки 8—10 см, слой смолы в колонке 5—6 см.

3. Цилиндры для катионирования с резиновыми пробками емкостью 150—200 мл.

4. Система для концентрирования сульфатных ионов. В крышку эксикатора через резиновую пробку герметически вмонтированы сорбционная колонка и кран, через который создается разрежение

в эксикаторе. При десорбции сульфатных ионов фильтрат собирают в стаканчик, помещенный в эксикатор. При фильтровании больших объемов воды к верхней части колонки (для увеличения емкости) присоединяют капельную воронку через резиновую пробку. Для концентрирования применяют колонку диаметром 8 мм с фильтром № 2 в донной части, ниже фильтра диаметр колонки сужается до 5 мм. Высота колонки 8—10 см, слой смолы 3—4 см.

ЛИТЕРАТУРА

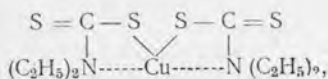
1. Г. Н. Нечипоренко. Определение сульфатных ионов в природных водах объемным методом. Гидрохимические материалы 1957 г., т. XXVI, стр. 207—217.
2. Г. Н. Нечипоренко. Определение сульфатных ионов методом прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизином в качестве индикатора. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1958 г., № 3, стр. 359—361.
3. Г. Н. Нечипоренко. К вопросу определения сульфатных ионов методом прямого титрования азотнокислым свинцом с индикатором дифенилкарбазоном. Гидрохимические материалы, 1959 г., т. XXIX, стр. 214—218.
4. Л. Н. Кульберг. Органические реактивы в аналитической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1950 г.
5. И. М. Кольтгоф и В. А. Стенгер. Объемный анализ, т. I. Теоретическая часть. М.—Л., Госхимиздат, 1950 г.
6. Г. Н. Нечипоренко. Новые методы объемного определения сульфатных ионов в природных водах. Кандидатская диссертация. Новочеркасск, Гидрохимический ин-т АН СССР, 1958 г.

Т. Х. Колесникова

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА

Описываемый метод позволяет определять микрограммовые количества меди и цинка из одной пробы воды. Метод применим для вод различной минерализации — вплоть до вод типа морских.

Количественное определение меди основано на способности ионов Cu^{++} образовывать с диэтилдитиокарбаматом комплексное соединение



имеющее коричневую окраску. Это соединение не растворимо в воде, но хорошо растворяется в хлороформе с образованием растворов, окрашенных в желтый цвет. Интенсивность окраски растворов зависит от концентрации ионов меди и в пределах от 1 до 20 мкг подчиняется закону Бэра.

Обычно в качестве реактива для определения меди применяют диэтилдитиокарбамат натрия. Мешающие элементы, в том числе и цинк, связывают в комплексы с помощью трилона Б. При использовании в качестве реактива раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе значительно повышается селективность реакции и отпадает необходимость введения трилона Б [1, 2], что значительно упрощает последующее определение цинка.

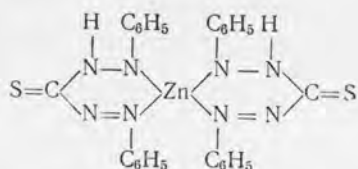
При pH 5,5 возможно определение меди и цинка из одной пробы воды [3].

Определению меди мешают: Ag и Hg , если их содержание превышает содержание меди в 10^4 раз; Fe , Ni и Co — в 10^5 раз; Zn , Pb и Mn — в 10^6 раз. Bi мешает при концентрациях больше 5 мкг/л .

Точность определения меди при концентрациях от 2 мкг/л и выше с помощью спектрофотометра СФ-4 составляет 0,1 мкг , а при визуальном колориметрировании — 1 мкг в пробе.

Количественное определение цинка основано на способности ионов Zn^{++} давать с дифенилтиокарбазоном (дитизином) комплексное

соединение, растворяющееся в четыреххлористом углероде с образованием ярко-красной окраски. Интенсивность окраски раствора дитизоната цинка



в четыреххлористом углероде зависит от его концентрации [4].

Точность определения цинка при концентрациях от 0,5 мкг/л и выше с помощью спектрофотометра СФ-4 составляет 0,05 мкг, а при визуальном колориметрировании — 0,5 мкг в пробе.

Ход определения

Пробу воды * объемом 500 мл помещают в делительную воронку емкостью 1 л, добавляют 10 мл 10%-ного раствора виннокислого калия-натрия, доводят рН раствора до 5,5 прибавлением 10 мл ацетатного буфера и добавляют 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. Раствор встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев хлороформный экстракт диэтилдитиокарбамата меди выливают в кюветы с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 440 мкм. Содержание меди определяют по калибровочной кривой, построенной по серии стандартных растворов меди, обработанных таким же образом, как и исследуемая проба.

При определении меди в водах с большим содержанием органического вещества в хлороформном экстракте образуется стойкая эмульсия, затрудняющая колориметрирование. Для разрушения эмульсии к хлороформному раствору после его отделения добавляют несколько крупинок свежeproкаленного безводного Na_2SO_4 , встряхивают и затем окончательно отделяют хлороформный слой. К оставшейся после отделения карбамата меди водной фазе прибавляют 5 мл чистого четыреххлористого углерода, встряхивают в течение 30 сек. (с целью извлечения остатков диэтилдитиокарбамата меди), и после разделения фаз слой CCl_4 тщательно отделяют и отбрасывают.

После извлечения меди к раствору прибавляют 4 мл 25%-ного раствора тиосульфата натрия, 10 мл 0,001%-ного раствора дитизона

* Содержание тяжелых металлов в анализируемой воде должно быть примерно установлено, для чего делают предварительную пробу дитизоном [6].

в четыреххлористом углероде* и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз слой CCl_4 , в котором находится дитизонат цинка и избыток дитизона, выливают в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 520 мкм. Содержание цинка определяют по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам.

Определение содержания меди и цинка можно проводить также визуальным колориметрированием. Для этого полученные экстракты меди или цинка сливают в колориметрические цилиндры диаметром около 1 см и сравнивают с соответствующими образцами шкал, приготовленных из экстрактов стандартных растворов. При визуальном колориметрировании меди шкалу делают от 1 до 10 мкг Си с интервалом 1 мкг, а при колориметрировании цинка от 0,5 до 5 мкг Zn с интервалом в 0,5 мкг.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. 0,1 г ацетата свинца (х. ч.) растворяют в 100 мл бидистиллята (раствор А). 0,5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 100 мл бидистиллята; для очистки добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают раствор в течение 2—3 мин. Слой хлороформа отбрасывают. Операцию повторяют с новой порцией хлороформа. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия фильтруют через фильтр, промытый раствором HCl (1:20)** (раствор Б).

Раствор ацетата свинца (А) помещают в делительную воронку и прибавляют 25 мл очищенного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (Б). Выпадает объемистый осадок диэтилдитиокарбамата свинца. К содержимому воронки прибавляют 250 мл хлороформа и встряхивают до растворения осадка в хлороформе. После этого добавляют еще 3—5 мл раствора карбамата натрия. Если в водном слое появляется осадок, то встряхивают снова. Прибавление карбамата натрия и встряхивание продолжают до тех пор, пока водный слой не будет оставаться прозрачным, что укажет на полное переведение свинца в диэтилдитиокарбаматный комплекс. Хлороформный слой фильтруют через сухой фильтр и разбавляют хлороформом до 1 л. Раствор устойчив в течение двух месяцев при хранении в темной склянке.

2. 10%-ный раствор виннокислого калия-натрия. 50 г $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 мл бидистиллята и очищают

* В пробе должно быть не более 8 мкг Zn; в случае больших содержаний для определения цинка берут не весь раствор, а его аликвотную часть.

** Для промывания берут бумажный фильтр «белая лента». Промывание фильтров заканчивают бидистиллятом. Такими же фильтрами пользуются и во всех случаях, когда рекомендуется брать фильтр, промытый раствором HCl .

дитизоном. Для этого раствор помещают в делительную воронку, добавляют 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона, встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев слой четыреххлористого углерода отбрасывают. Операцию очистки повторяют до тех пор, пока дитизон не перестанет изменять свою окраску. После этого раствор промывают 3—4 раза чистым CCl_4 (по 10 мл), встряхивая по 1 мин. Раствор фильтруют через фильтр, промытый раствором HCl (1 : 20).

3. Ацетатный буфер. 9 объемов 2 *N* раствора уксуснокислого натрия смешивают с одним объемом 2 *N* раствора уксусной кислоты. Очистку производят последовательными встряхиваниями с 0,01%-ным раствором дитизона, добавляемого по 10 мл до сохранения зеленой окраски органического слоя, и промывают 2—3 раза чистым CCl_4 . Раствор фильтруют через фильтр, промытый раствором HCl (1 : 20).

4. 2*N* раствор уксусной кислоты. 114 мл уксусной кислоты (х. ч.) разбавляют бидистиллятом до 1 л.

5. 2*N* раствор уксуснокислого натрия. 272 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в бидистилляте и разбавляют до 1 л.

6. 25%-ный раствор тиосульфата натрия. 250 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в бидистилляте, объем доводят до 1 л. Очищают 0,01%-ным раствором дитизона, промывают чистым CCl_4 . Фильтруют через фильтр, промытый раствором HCl (1 : 20).

7. 0,01%-ный раствор дитизона. 0,01 г очищенного дитизона растворяют при энергичном встряхивании в 100 мл чистого четыреххлористого углерода. Хранят в склянке темного стекла.

Очистку дитизона производят следующим образом: 1 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа в делительной воронке емкостью 500 мл [5]. К полученному темно-зеленому раствору дитизона в хлороформе прибавляют 100 мл разбавленного раствора аммиака (1 : 100), затем 5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и встряхивают в течение 2 мин. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний слой отделяют и переносят в чистую делительную воронку.

Водно-аммиачный раствор дитизона отфильтровывают в стакан или колбу емкостью 1 л через фильтр, промытый раствором HCl . К хлороформному раствору, перенесенному в чистую делительную воронку, снова прибавляют 100 мл раствора NH_4OH (1 : 100), 5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и встряхивают в течение 2 мин. Далее поступают таким же образом, как описано выше. Операцию извлечения дитизона повторяют 5—6 раз, пока водно-аммиачный раствор не перестанет окрашиваться в оранжевый цвет.

Все порции водного раствора дитизона объединяют, нейтрализуют раствором перегнанной соляной кислоты (~6*N*), пока дитизон не выпадет в осадок и раствор не станет бледно-зеленоватым. Осадок

отфильтровывают через фильтр, промытый раствором HCl , промывают 3—4 раза 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Хранят дитизон в бюксе в темном месте.

8. Исходный стандартный раствор цинка, содержащий 100 мкг $\text{Zn}/\text{мл}$. 0,1 г металлического Zn (х. ч.) растворяют в 50 мл 2%-ного раствора H_2SO_4 и раствор доводят бидистиллятом до 1 л.

9. Разбавленный стандартный раствор цинка *, содержащий 1 мкг $\text{Zn}/\text{мл}$. 1 мл исходного стандартного раствора цинка разбавляют бидистиллятом до 100 мл.

10. Исходный стандартный раствор меди, содержащий 100 мкг $\text{Cu}/\text{мл}$. 0,3928 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) растворяют в 1 л бидистиллята.

11. Разбавленный стандартный раствор меди *, содержащий 1 мкг $\text{Cu}/\text{мл}$. 1 мл исходного стандартного раствора меди разбавляют бидистиллятом до 100 мл.

12. Раствор HCl (1 : 20). 50 мл концентрированной HCl разбавляют бидистиллятом до 1 л. Используют для мытья фильтров.

П о с у д а

1. Делительные воронки емкостью 1000, 500 и 250 мл.
2. Мерный цилиндр емкостью 500 мл.
3. Мерные колбы емкостью 1000 и 100 мл.
4. Пипетки на 10 мл с делениями в 1 мл.
5. Пипетки на 5 мл с делениями в 0,1 мл.
6. Пипетка на 1 мл.
7. Цилиндры для колориметрирования с плоским дном объемом 20—25 мл, диаметром около 1 см.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. К о в а ř í к и. V. V i n ř. Die Bestimmung von Kupferspuren in Wasser. Z. analyt. Chem., 1955, Bd. 147, H. 6, SS. 401—403.
2. A. C l a s s e n a. L. B a s t i n g s. Photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate. Interferences and their elimination. Z. analyt. Chem., 1956, Bd. 153, H. 1, pp. 30—38.
3. Т. Х. К о л е с н и к о в а. Методика определения меди и цинка из одной пробы воды. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXII, стр. 165—170.
4. Н. В a r n e s. The determination of zinc by dithisone. Analyst, 1951, vol. 76, № 901, pp. 220—223.
5. А. И. М а р к о в а. Очистка дитизона при определении микроколичеств металла. Зав. лаб., 1958 г., № 9, стр. 1069—1070.
6. Х. Л э к и н, Х. А л ь м о н д и Ф. У о р д. Методы, применяемые при геохимической разведке в полевых условиях. Сб. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., ИЛ, 1954 г., стр. 524—530.

* Разбавленные стандартные растворы цинка и меди готовят непосредственно перед их употреблением.

Г. С. Коновалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

В природных водах молибден, как правило, содержится в очень низких концентрациях (порядка $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-3}$ г/л), и прямое количественное определение его сравнительно несложными методами затруднено. Поэтому требуется предварительное концентрирование. В описываемом методе концентрирование молибдена производится соосаждением его с гидратом двуокиси марганца с последующим колориметрированием молибденроданидного комплекса [1].

В общих чертах определение молибдена производится по следующей схеме. Перманганат калия частично восстанавливают перекисью водорода до гидрата двуокиси марганца $MnO(OH)_2$, который образует осадок. Совместно с гидратом двуокиси марганца соосаждается молибден. Соосаждение молибдена с гидратом двуокиси марганца по ниже описываемой методике позволяет сконцентрировать его в 10—20 раз, а также отделить молибден от значительного количества примесей, что повышает точность определения.

Раствор над осадком удаляют отсасыванием с помощью воронок обратного фильтрования со стеклянными фильтрами. Осадок растворяют небольшим избытком перекиси водорода. При этом происходит дальнейшее восстановление марганца до двухвалентного, который переходит в раствор; молибден при этом также растворяется.

Добавлением хлористого олова в сернокислой среде молибден восстанавливают из шестивалентного до пятивалентного и с помощью роданида калия переводят его в окрашенное молибденроданидное комплексное соединение, которое извлекают органическим экстрагентом и колориметрируют, сравнивая со шкалой стандартных растворов. В качестве органических экстрагентов применяют изобутилацетат или изоамиловый спирт.

Хороший результат дает смесь изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом в соотношении 1 : 1 [2]. При этом извлекающим веществом является изоамиловый спирт, а четыреххлористый углерод выполняет роль утяжелителя раствора, в результате чего слой органического раствора с извлеченным молибденом после рас-

сливания жидкостей находится внизу, под слоем водного раствора. Это значительно облегчает отделение органического слоя для его колориметрирования.

Определение молибдена значительно упрощается (уменьшается количество посуды и число операций), если соосаждение проводить не в отдельной колбе, а непосредственно в делительной воронке емкостью 0,5—1 л [3]*. В этой же воронке проводят и все последующие операции: отсасывание раствора, растворение осадка, экстракцию молибденроданидного комплекса; только колориметрирование проводят в цилиндрах, куда сливают слой органического раствора, подготовленный для колориметрирования.

При работе по описанной методике примеси не оказывают заметного влияния на точность определения молибдена. Это объясняется тем, что при соосаждении с гидратом двуокиси марганца молибден отделяется от большинства примесей. Влияние же частично соосажденных совместно с молибденом веществ устраняется добавлением сегнетовой соли, которая связывает эти примеси в устойчивые комплексы. Ниже приведены предельно допустимые соотношения примесей и молибдена, при которых еще возможно определение молибдена [3] с указанной точностью:

Примесь	Предельно допустимые соотношения примесей и Мо
Cu, Zn	10 000 : 1
Cr, PO ₄ ^{'''} , Fe	5 000 : 1
Co, V, Fe	2 500 : 1
W	100 : 1
Органические вещества	Цветность воды до 100° (по кобальтовой шкале)

Описанная методика определения молибдена в природных водах не требует сложной аппаратуры, не содержит трудоемких операций и может применяться в экспедиционных условиях.

* Следует иметь в виду, что в делительную воронку не проходят фильтры для обратного фильтрования, с помощью которых отсасывают жидкость после соосаждения молибдена, так как диаметр фильтров, имеющихся в продаже, несколько больше, чем горловина воронки. Фильтры обратного фильтрования со стеклянной пористой пластинкой может изготовить стеклодув средней квалификации. Если такой возможности нет, то соосаждение проводят в конической колбе емкостью 1 л, после отсасывания жидкости осадок растворяют, и раствор переносят в делительную воронку, где проводят экстракцию.

Ход определения

При анализе неизвестных вод перед проведением количественного определения молибдена необходимо знать хотя бы ориентировочно содержание его в исследуемой воде, чтобы правильно выбрать объем воды, из которого будет производиться соосаждение. Для этого рекомендуется делать вначале упрощенное полуколичественное определение.

Полуколичественное определение

20 мл исследуемой воды помещают в делительную воронку. В случае большого содержания органического вещества (заметная окраска воды) его частично извлекают смесью изоамилового спирта и четыреххлористого углерода: 5 мл смеси (1 : 1) добавляют к воде, встряхивают, дают отстояться, отделяют органический слой и отбрасывают. К очищенной от органических веществ воде добавляют 1 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли, 1 мл 20%-ного раствора роданистого калия и 1 мл 20%-ного свежеприготовленного раствора хлористого олова. После добавления каждого реактива раствор необходимо тщательно перемешивать. К раствору добавляют 4 мл смеси изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом (1 : 1), содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 мин., дают отстояться, и после расслаивания жидкостей органический слой сливают в колориметрические трубочки с плоскими доньями для колориметрирования. Малый диаметр трубок (5 мм) обеспечивает большую высоту столба колориметрируемого раствора (около 15 см). Шкалу стандартных растворов применяют с интервалом в 0,1 мкг Мо в пробе, что в пересчете на 1 л отвечает 0; 5; 10; 15; 20 мкг/л.

Количественное определение

Пробу объемом 0,5—1 л, в зависимости от содержания молибдена, установленного предварительным полуколичественным определением, помещают в делительную воронку, подкисляют 1 мл HCl (2 : 1), добавляют 8—12 капель 3%-ного раствора перманганата калия и оставляют стоять около 1 часа для окисления органических веществ и других примесей. В случае посветления раствора количество добавляемого перманганата необходимо увеличить до восстановления окраски раствора. После этого производят соосаждение молибдена с гидратом двуокиси марганца путем прибавления 3—4 капель 3%-ного раствора перекиси водорода до перехода окраски раствора из фиолетово-розовой в бурую. Раствор оставляют стоять 8—10 час. (обычно на ночь) для коагуляции $MnO(OH)_2$ и выпадения его в осадок.

Жидкость отделяют от осадка отсасыванием с помощью насоса Комовского через воронку обратного фильтрования со стеклянным пористым фильтром № 4. При серийном анализе можно отсасывать одновременно несколько проб. Осадок в делительной воронке и на фильтре растворяют несколькими каплями 3%-ной перекиси водорода, объем раствора доводят бидистиллятом до 50 мл, и переводят молибден в окрашенный комплекс молибден — роданида. Для этого к раствору добавляют последовательно 6 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1), 2 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли, 3 мл 20%-ного раствора роданистого калия и 2 мл 20%-ного свежеприготовленного раствора хлористого олова. После добавления каждого реактива раствор хорошо перемешивают. В случае больших содержаний железа в воде, на что указывает мгновенное окрашивание раствора, объемы добавляемых роданида калия и хлористого олова увеличивают в 1,5—2 раза и выжидают минут пять до исчезновения окраски роданида железа.

Окрашенный молибденроданидный комплекс извлекают путем прибавления к раствору 4 мл смеси изоамилового спирта и четыреххлористого углерода (1 : 1). Содержимое воронки встряхивают в течение 1 мин., затем после расслаивания жидкостей нижний слой сливают в колориметрические цилиндры емкостью около 10 мл.

Одновременно готовят шкалу стандартных растворов с содержанием молибдена от 0 до 5 мкг Мо/л с интервалом в 0,5 мкг. После этого приступают к колориметрированию.

Таким образом можно определять от 0,25 до 5 мкг Мо с точностью до 0,25 мкг.

Р е а к т и в ы

1. 3%-ный раствор перманганата калия. Готовят из сухого реактива (х. ч.).

2. Раствор соляной кислоты (2 : 1). Готовят смешением 2 ч. концентрированной кислоты (х. ч.) с 1 ч. воды.

3. 3%-ный раствор перекиси водорода. Готовят разбавлением продажной перекиси водорода.

4. Раствор серной кислоты (1 : 1). Готовят смешением 1 ч. концентрированной кислоты (х. ч.) с 1 ч. воды.

5. 50%-ный раствор сегнетовой соли. Готовят из продажного сухого препарата (марки ч. д. а.).

6. 20%-ный раствор роданида калия. Готовят из продажного препарата (х. ч.).

7. 20%-ный раствор хлористого олова. Для каждого определения готовят свежий раствор из продажного препарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Палкина, Ю. Л. Медведев и В. Г. Сочеванов. Определение микроколичеств молибдена в природных водах после соосаждения его гидратом двуокиси марганца. Бюлл. Всес. ин-та минерального сырья, 1956 г., № 9, стр. 2—11.
2. А. А. Резников и А. А. Нечаева. Определение молибдена в природных водах. Бюлл. Всес. ин-та минерального сырья, 1956 г., № 12, стр. 22—28.
3. Г. С. Коновалов и О. Н. Шокина. Определение молибдена в природных водах. Гидрохимические материалы, 1960 г., т. XXXI, стр. 204—208.

Г. А. Соломин и Н. Г. Фесенко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{+++} , Fe^{++} и Al^{+++} В КИСЛОТНЫХ ВОДАХ

Метод рассчитан на определение Fe^{+++} , Fe^{++} и Al^{+++} в кислотных водах, например, в водах угольных шахт, содержащих указанные катионы в количествах, значительно превышающих количества других тяжелых металлов. Сначала находят содержание железа, а затем — суммы железа и алюминия. Содержание алюминия вычисляют по разности.

Определение содержания Fe^{+++} основано на способности трилона Б связывать его в прочный комплекс при рН 1,0—1,5. После связывания Fe^{+++} находящиеся в растворе ионы Fe^{++} окисляют персульфатом аммония до Fe^{+++} и дотитровывают раствором трилона [1].

Для обеспечения достаточно точного контроля при доведении рН воды до 1,0—1,5 индикатор добавляют непосредственно в титруемый раствор. Таким индикатором, не мешающим титрованию, является метиловый фиолетовый, дающий в области низких значений рН ряд четких переходов.

Определению мешают катионы, которые титруются трилоном при рН 1—2 (трех- и четырехвалентные ионы [2, стр. 409]).

Определение содержания Al^{+++} $\{(\text{Fe}_{\text{общ}} + \text{Al}^{+++}) - \text{Fe}_{\text{общ}}\}$ основано на способности трилона связывать алюминий в прочный комплекс при рН 3,5—4,5. Учитывая, что Al^{+++} реагирует с трилоном медленно, добавляют избыток трилона, и для ускорения реакции нагревают раствор. Трилон лучше добавлять в кислый раствор Al^{+++} (рН 1,0—2,0) с последующим повышением рН до 3,5—4,5 [3].

Поскольку при рН 3,5—4,5 ионы окисного железа реагируют с трилоном количественно, а закисного только частично, определению Al^{+++} должно предшествовать окисление Fe^{++} в Fe^{+++} и связывание избытком трилона как алюминия, так и железа. Суммарное содержание железа ($\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++}$) и алюминия находят обратным титрованием. Избыток трилона оттитровывают раствором ZnCl_2 в ацетон-водной или спирто-водной среде с дитизоном в качестве индикатора [4]. Определению содержания Al^{+++} мешают катионы,

титрующиеся трилоном при $\text{pH } 3-5$ или образующие при этих pH соединения с дитизином (двухвалентные ионы тяжелых металлов). Поэтому железо и алюминий предварительно отделяют путем осаждения аммиаком в присутствии NH_4Cl *.

Ошибка определения Fe^{2+} и Fe^{3+} обычно не превышает $\pm 1\%$, ошибка определения Al^{3+} $\pm 2\%$.

Ход определения

а. Определение содержания Fe^{3+} . Объем отфильтрованной воды, содержащей $1-10$ мг железа, отбирают пипеткой в коническую колбу емкостью 100 мл и добавляют одну каплю $0,05\%$ -ного раствора метилового фиолетового. Если раствор окрасится в синий ($\text{pH } 1,5-2,0$) или фиолетовый ($\text{pH} > 2,0$) цвет, добавляют по каплям 1 N раствор HCl до перехода окраски в сине-зеленую ($\text{pH } 1,2-1,3$). Если раствор окрасится в желтый цвет ($\text{pH} < 0,5$), то добавляют 1 N раствор NH_4OH .

Раствор, имеющий сине-зеленую окраску ($\text{pH } 1,2-1,3$), нагревают до $60-70^\circ\text{C}$ и добавляют к нему 1 мл 10% -ного раствора сульфосалициловой кислоты. При наличии Fe^{3+} появляется красно-фиолетовая окраска. Титруют $0,01$ M раствором трилона до исчезновения розового оттенка, сравнивая в проходящем свете окраску титруемой воды с окраской свидетеля (незначительно перетитрованной пробы).

б. Определение содержания Fe^{2+} . Раствор, в котором было оттитровано окисное железо, снова нагревают до $60-70^\circ\text{C}$ и прибавляют около 100 мг персульфата аммония. При этом Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} , и раствор снова окрашивается в красно-фиолетовый цвет за счет образования сульфосалицилата железа. Окисленный раствор дотитровывают трилоном до исчезновения розовой окраски, сравнивая с окраской свидетеля. По окончании титрования испытывают полноту окисления Fe^{2+} добавкой персульфата аммония и, если нужно, дотитровывают.

в. Определение содержания Al^{3+} . 100 мл отфильтрованной воды отбирают в стакан емкостью 200 мл. Если в воде присутствует Fe^{2+} , прибавляют 200 мг персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Добавляют 2 г NH_4Cl . В горячем растворе осаждают железо и алюминий, прибавляя по каплям 1 N раствор NH_4OH до нейтральной реакции ($\text{pH } 6,0-7,0$). Контроль величины pH производят с помощью универсальной индикаторной бумаги. Кипятят 2 мин. и фильтруют горячий раствор через небольшой

* Отделение железа и алюминия в ряде случаев необходимо еще и в связи с выпадением солей из высокоминерализованных вод после добавления к ним ацетона или спирта.

рыхлый бумажный фильтр «черная лента». После однократного промывания осадка горячим 2%-ным раствором NH_4Cl фильтр помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют осадок в 10—15 мл 0,1 N раствора HCl при нагревании. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, споласкивая стакан с фильтром 0,1 N раствором HCl и дистиллированной водой. После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 мл *.

Объем раствора, равный тому, в котором определяли железо (см. пункт «а»), переносят в коническую колбу емкостью 100—150 мл. Нагревают до 60—70° С, добавляют 20—25 мл 0,01 M раствора трилона, и 10 мл ацетатной буферной смеси.

Вновь нагревают почти до кипения и дают медленно охладиться. После охлаждения вносят 1 мл свежеприготовленного 0,05%-ного раствора дитизона в ацетоне и добавляют объем ацетона или спирта, равный объему раствора. Цвет раствора при этом должен быть зеленым. При недостаточно чистом дитизоне цвет раствора может быть желто-зеленым, что несколько затрудняет улавливание перехода окраски. Избыток трилона оттитровывают 0,01 M раствором ZnCl_2 до начала перехода окраски от зеленой к красной. В случае, если окраска изменяется от первых капель раствора хлористого цинка, повторяют определение, увеличив объем добавляемого раствора трилона.

Учитывая, что 1 ε -моль трилона связывает 1 ε -ион Fe^{+++} , Al^{+++} или Zn^{++} , содержание их (в мг/л) вычисляют по формулам:

$$\text{содержание } \text{Fe}^{+++} = \frac{n_1 \cdot M_{\text{тр}} \cdot 55850}{v},$$

$$\text{содержание } \text{Fe}^{++} = \frac{n_2 \cdot M_{\text{тр}} \cdot 55850}{v},$$

$$\text{содержание } \text{Al}^{+++} = \frac{[(n_3 - n_1 - n_2) \cdot M_{\text{тр}} - a \cdot M_{\text{ZnCl}_2}] \cdot 26970}{v},$$

где

n_1 и n_2 — расход трилона на определение соответственно Fe^{+++} и Fe^{++} , мл;

n_3 — общее количество миллилитров раствора трилона, прибавленное при определении Al^{+++} ;

a — расход раствора ZnCl_2 на титрование избытка трилона, мл;

$M_{\text{тр}}$ и M_{ZnCl_2} — молярные концентрации растворов трилона и ZnCl_2 ;

v — объем воды, взятый для титрования, мл.

* Для проверки полноты осаждения железа и алюминия определяют суммарное содержание железа в растворе, полученном после осаждения Fe^{+++} и Al^{+++} и растворения осадка.

Р е а к т и в ы

1. 0,05%-ный раствор метилового фиолетового.
2. 1 *N* раствор HCl.
3. 1 *N* раствор NH₄OH.
4. 10% -ный раствор сульфосалициловой кислоты.
5. (NH₄)₂S₂O₈, сухой.
6. 0,01 *M* раствор трилона Б.
7. NH₄Cl, сухой.
8. Универсальная индикаторная бумага.
9. 2%-ный раствор NH₄Cl.
10. 0,1 *N* раствор HCl.
11. Ацетатная буферная смесь, имеющая рН 4,0 (1 объем 1 *N* раствора CH₃COONa + 1 объем 5,5 *N* раствора CH₃COOH).
12. 0,05%-ный раствор дитизона в ацетоне.
13. Ацетон (или спирт), испытанный с помощью дитизона на отсутствие тяжелых металлов.
14. 0,01 *M* раствор ZnCl₂. Приготавливается растворением металлического цинка в HCl. Раствор ZnCl₂ должен иметь величину рН, близкую к 4,0.

Л И Т Е Р А Т У Р А

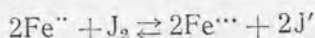
1. Н. Г. Фесенко. К вопросу о прямом трилонометрическом определении двух- и трехвалентного железа, растворенного в воде. Гидрохимические материалы, 1957 г., т. XXVII, стр. 135—139.
2. Р. П р ш и б и л. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960 г.
3. А. А. Б а ш к и р ц е в а и Е. М. Я к и м е ц. О трилонометрическом определении алюминия. Зав. лаб., 1959 г., № 10, стр. 1166—1168.
4. E. W ä n n i n e n, A. R i n g b o m. Complexometric titration of aluminium. *Analyt. chim. acta*, 1955, vol. 12, No 4, pp. 308—318.

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Предлагаемый метод предназначен для определения закисного железа в природных водах. Он может быть применен также и в присутствии восстановителей (органических веществ, сероводорода и т. п.)

В отличие от методов объемно-иодометрического определения закисного железа, в которых для связывания окисного железа используется уксусная кислота, фториды, пирофосфаты [1], предлагается метод с использованием трилона Б [2].

Метод основан на способности трилона Б (динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты) связывать в кислой среде (рН 2) трехвалентное железо в прочное комплексное соединение, причем реакция окисления двухвалентного железа иодом



в этих условиях протекает количественно. Избыток иода оттитровывается тиосульфатом натрия потенциометрически или в присутствии крахмала.

Применение обратного титрования существенно упрощает определение, так как при этом не требуется изолировать исследуемый раствор от кислорода воздуха.

Обычно встречающиеся в практике гидрохимического анализа соединения и ионы определению не мешают.

Метод применим для определения закисного железа при содержании его от 0,1 до 15 мг/л. Чувствительность метода около 0,05 мг Fe^{++} /л. Ошибка метода составляет $\pm 0,01 - 0,02$ мг Fe^{++} /л и почти не зависит от концентрации закисного железа.

Ход определения

В два стакана емкостью 150 мл отмеривают по 10—50 мл воды и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем добавляют рассчитанное количество серной кислоты, необходимое для нейтрализации щелочности воды, и еще 2 мл 0,5 N раствора H_2SO_4 , чтобы создать 0,01 M раствор по H_2SO_4 .

В первый стакан при помощи микропипетки добавляют не менее чем полуторный избыток иода по сравнению с количеством, необходимым для полного окисления закисного железа, и титруют потенциометрически тиосульфатом натрия; во второй стакан добавляют такое же количество иода, 0,5 мл 2%-ного раствора трилона Б и сразу же производят обратное титрование.

В качестве индикаторных полуэлементов используются электроды из платиновой жести или платинированного фарфора площадью около 2 см². Через несколько дней работы поверхность электродов загрязняется, поэтому время от времени их необходимо обрабатывать теплой хромовой смесью в течение нескольких часов.

Хранить электроды следует в дистиллированной воде или 1 N растворе NaOH.

Вычисление результатов производится по формуле:

$$P = \frac{(v_1 - v_2) \cdot K \cdot 55,8 \cdot 1000}{v} \text{ мг Fe}^{++}/\text{л},$$

где P — количество мг Fe⁺⁺/л;

v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, к которой не добавляли трилон Б, мл;

v_2 — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, к которой был добавлен трилон Б, мл;

v — объем воды, взятой для исследования, мл;

K — коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия.

Р е а к т и в ы

1. 0,005 N раствор иода.
2. 0,001 N раствор тиосульфата натрия.
3. 2%-ный раствор трилона Б. Перед приготовлением раствора трилон должен быть очищен перекристаллизацией от реагирующих с иодом соединений. Для этого 10 г трилона растворяют в 100 мл воды, добавляют этиловый спирт до появления не исчезающей мути и фильтруют. К фильтрату добавляют равный объем этилового спирта и оставляют на ночь. Выпавший в осадок трилон отфильтровывают и высушивают на воздухе [3].
4. 0,5 N раствор H₂SO₄.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. M. Kolthoff and R. Belcher. Volumetric Analysis, vol. III, New-York, Interscience publishers, inc., 1957.
2. С. С. Заводнов. Иодометрический метод определения закисного железа в природных водах в присутствии трилона Б как комплексообразователя. Тезисы докладов XI Гидрохимического совещания по вопросам методики гидрохимических исследований. Новочеркасск, 1957 г., стр. 34.
3. W. J. Blaedel and H. T. Knight. Purification and properties of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid as a primary standard. Analyt. Chem., 1954, vol. 26, No. 4, pp. 741—743.

С. С. Заводнов

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СЕРОВОДОРОДА В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Описываемый метод предназначен для определения в минеральных водах растворенного сероводорода при содержании его $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/л [1].

Метод основан на образовании голубого красителя при взаимодействии сероводорода с продуктами окисления парафенилендиамина или диметилпарафенилендиамина солями окисного железа [2, 3]. Указанные реактивы заменены [1] более доступными этил-оксиэтилпарафенилендиамином и диэтилпарафенилендиамином, широко применяющимся в качестве компонента восстановителя в цветной фотографии. Определению мешают ионы Cu^{++} и $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$.

Метод может быть применен и в полевых условиях. В этом случае фиксирование сероводорода производится на месте, у источника, а колориметрирование — в стационарной лаборатории, по возвращении из маршрута.

Чувствительность метода — около 0,05 мкг сероводорода в пробе (25 мл). При содержании сероводорода свыше 0,5—0,6 мг/л исследуемую воду следует разбавлять дистиллированной водой, не содержащей Cu^{++} и $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$. Относительная погрешность определения в указанном интервале концентраций составляет в среднем ± 1 —4%.

Ход определения

В мерную колбу емкостью 25 мл отмеривают пипеткой такое количество исследуемой воды, чтобы содержание сероводорода в пробе не превышало 15 мкг, разбавляют дистиллированной водой до черты и перемешивают. Затем из капельницы добавляют 6 капель этилокси-этилпарафенилендиаминового реактива и, после перемешивания, 3 капли раствора хлорного железа, после чего пробу снова перемешивают.

В течение 30 мин. развивается голубое окрашивание. В темноте окраска устойчива до 24 час.

Колориметрирование производят со светофильтром 6700 Å на фотометре Пульфриха, со светофильтром 6560 Å на ФЭК-Н-57 или с красным светофильтром на ФЭК-М. Образцовые растворы для построения калибровочной прямой готовят разбавлением исходного 0,0002 М раствора Na_2S , титр которого устанавливают иодометрически потенциометрическим титрованием 0,001 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

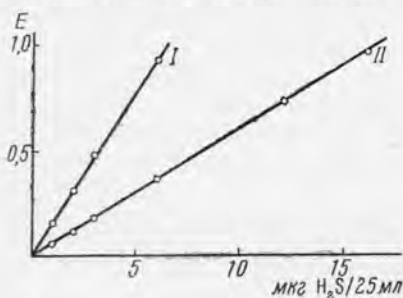


Рис. 1. Калибровочные прямые для определения сероводорода на фотометре Пульфриха. Светофильтр 6700 Å.

I — длина кюветы 50 мм, емкость 20 мл;
II — длина кюветы 20 мм, емкость 8 мл.

метрически потенциометрическим титрованием 0,001 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На рис. 1 изображены калибровочные прямые для определения сероводорода с использованием фотометра Пульфриха. По оси абсцисс отложено содержание сероводорода в пробе, а по оси ординат — экстинкция (E).

Искомую концентрацию сероводорода (в мг/л) вычисляют по формуле

$$P = \frac{p \cdot 1000}{v} \text{ мг } \text{H}_2\text{S}/\text{л},$$

где p — найденное по графику количество сероводорода в пробе;
 v — количество миллилитров исследуемой воды, разбавленной в мерной колбе до 25 мл.

Р е а к т и в ы

1. Этилоксиэтилпарафенилендиаминовый реактив. 0,3 г этилоксиэтилпарафенилендиамина растворяют в 100 мл 50%-ного раствора H_2SO_4 (х. ч.). Реактив помещают в капельницу и хранят в холодильнике. Срок хранения до двух месяцев*.

2. Хлорное железо. 50 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) растворяют в воде, доводят объем до 50 мл, и после отстаивания раствор декантируют. Полученный раствор FeCl_3 помещают в капельницу и хранят в холодильнике.

3. Дистиллированная вода. Для приготовления реактивов стандартных растворов и разбавления исследуемых вод применяют дистиллированную воду, перегнанную в стеклянной посуде.

4. Сернистый натрий. Для приготовления образцовых растворов применяют дважды перекристаллизованный в атмосфере азота $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Перекристаллизацию и приготовление исходного раствора сернистого натрия производят в приборе, изображенном на рис. 2.

Подлежащий перекристаллизации сернистый натрий помещают в

* Диэтилпарафенилендиаминовый реактив готовят аналогично.

сосуд *I*. Закрывают краны 9, 10, 15 и 16. Через капельную воронку и кран *I* откачивают из системы воздух. Затем кран *I* закрывают, и через краны 17 и 16 в систему впускают азот. Эту операцию повторяют 3—4 раза.

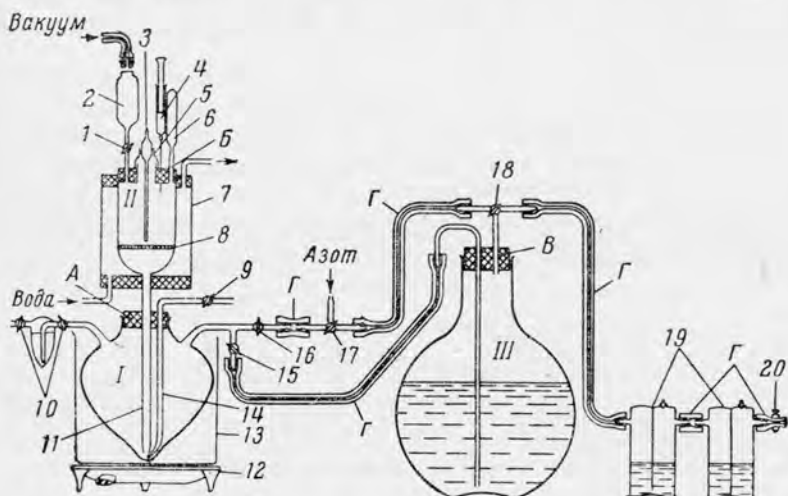


Рис. 2. Прибор для перекристаллизации сернистого натрия.

1, 9, 10, 15, 16 — двухходовые краны, 17, 18 — трехходовые краны; 2 — капельная воронка; 3 — стеклянная палочка; 4 — шприц; 5 — резиновое кольцо; 6 — ампула; 7 — холодильник; 8 — стеклянная пористая пластинка; 11 — трубка воронки II для фильтрования; 12 — электроплитка; 13 — химический стакан; 14 — трубка; 19 — склянки Тищенко; 20 — винтовой зажим; *I* — колба (с пробкой А), в которой растворяют сернистый натрий; II — воронка (с фильтровальной стеклянной пластинкой и пробкой В), в которой кристаллизуется сернистый натрий; III — колба (с пробкой В) для получения воды, лишенной газов.

Затем закрывают пробкой *B* колбу III с кипящей, лишенной газов водой, и через краны 17, 16, 15, колбу III, кран 18 и наполненные $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ склянки Тищенко (19) пропускают азот до полного охлаждения воды.

Через краны 17, 18 в колбе III создают давление азота и через кран 15 перекачивают в колбу I необходимое количество воды. Сернистый натрий растворяют при нагревании и фильтруют. Для фильтрования через краны 17, 16 в колбу I под небольшим давлением подают азот, причем азот, вытесняемый из воронки для фильтрования (II), поступает в шприц 4. Отфильтрованный раствор охлаждается и, при потирании стеклянной палочкой по дну или стенкам воронки для фильтрования, кристаллизуется. Оперирова шприцем и кранами 10, вытесняют маточный раствор в колбу I, засасывая от из капельной

воронки промывную жидкость (этиловый спирт) и также вытесняют ее в колбу *I*. Промывание повторяют 2—3 раза. Маточный раствор и промывную жидкость удаляют под давлением через трубку *14*, после чего колбу промывают дистиллированной водой, вводимой через кран *15*. Кристаллы на фильтре сушат в слабом токе сухого азота, а затем переводят в ампулу *6*. Ампулу запаивают и сохраняют для дальнейшей работы.

Прибор разбирают, моют; пористую пластинку *8* при необходимости обрабатывают горячей царской водкой или бромной водой.

Ампулу *6* разбивают в колбе *I* и производят вторую перекристаллизацию. Кристаллы на фильтре растворяют водой, затянутой шприцем из колбы *I*. Полученный раствор вытесняют в колбу *I*, разбавляют и по трубке *14* переводят в колбу прибора для титрования без доступа кислорода воздуха [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Заводнов и П. А. Крюков. К методике изучения сульфидного равновесия в минеральных водах. Тезисы докладов XIV Гидрохимического совещания по вопросам методики гидрохимических исследований поверхностных и подземных вод. Новочеркасск, 1960 г.
2. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. 2. М., Госхимиздат, 1958 г.
3. M. V. Gascohs, M. M. Braverman and S. Hochheiser. Ultramicrodetermination of sulfides in air. *Analyt. Chem.*, 1957, vol. 29, pp. 1349—1351.
4. П. А. Крюков. Электрохимические методы исследования почв. Руководство для полевых и лабораторных исследований почв, 1947 г., т. IV, вып. 2, стр. 16—79.

И. Т. Климов

ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ) С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Химико-спектральный метод обладает высокой чувствительностью (доли микрограмма во взятой на анализ пробе) и позволяет без разделения определять несколько микроэлементов.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ [1]

Количественное спектрографическое определение производится с использованием эталонов. Для этого в координатах $\lg c - \Delta S$ строят градуировочную кривую обычно по четырем эталонам (I, II, III, IV), имеющую вид прямой, наклонной к оси абсцисс (рис. 1).

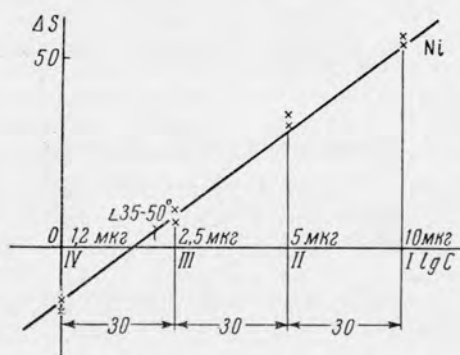


Рис. 1. Общий вид градуировочного графика для химико-спектрального определения тяжелых металлов

ΔS представляет собой разность между почернениями аналитической линии определяемого элемента и линии внутреннего стандарта ($\Delta S = S_{\text{эл.}} - S_{\text{вн.ст.}}$). Значения ΔS получают фотометрированием соответствующих линий на микрофотометре МФ-2 (МФ-4) с логарифмической или аппроксимированной шкалой.

$\lg c$ — десятичный логарифм концентрации определяемого элемента в эталоне. Целесообразны следующие содержания определяемых элементов в эталонах: c (IV), $2c$ (III), $4c$ (II), $8c$ (I). При построении градуировочного графика на миллиметровой бумаге масштаб оси ординат: 1 мм равен единице шкалы микрофотометра; логарифмический масштаб оси абсцисс: по 30 мм между точками c — $2c$, $2c$ — $4c$; $4c$ — $8c$.

Для спектрального определения малых количеств тяжелых металлов используют электроды с каналом и дугу переменного тока. В канал нижнего электрода помещают так называемую «спектроскопическую основу», представляющую собой однородный порошок, в состав которого входят электродный уголь, спектроскопический буфер (сернистый калий), внутренний стандарт (соединения цезия и стронция), а также примеси определяемых элементов.

Использование спектроскопической основы позволяет идентифицировать макросостав эталонов и анализируемых образцов, что является необходимым условием количественного спектрографического определения.

Эталоны готовят путем введения в основу известных количеств определяемых тяжелых металлов.

Образцы для анализа получают нанесением органического концентрата на порцию спектроскопической основы.

Целесообразно относить количества определяемых элементов к порции основы определенного и постоянного для всех спектральных образцов веса. Тогда на оси $\lg c$ можно откладывать не концентрации, а абсолютные содержания элемента, выраженные в микрограммах.

1. Приготовление основы

Для приготовления основы в кварцевую чашку диаметром 10—15 см отвешивают 2 г угольного порошка (угольный порошок можно приготовить скоблением стандартного угольного электрода осколком кварцевого стекла), 10 мл раствора K_2SO_4 (100 мг K_2SO_4 /мл), 1,0 мл раствора азотнокислого стронция (5 мг Sr^{++} /мл) и 1,5 мл раствора сернистого цезия (2 мг Ce^{++} /мл). Содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха, помещают в холодный муфель, температуру которого постепенно доводят до 500—600° С, прокалывают 15—20 мин. и охлаждают на воздухе. Затем содержимое чашки небольшим кварцевым шпателем переносят в агатовую ступку, измельчают и тщательно растирают (около 1 часа) до получения совершенно однородного порошка основы. Соотношение между компонентами основы следующее: $C : K_2SO_4 : Sr : Ce = 2 : 1 : 0,005 : 0,003$. Однородность основы проверяется спектрографически.

Для этого фотографируют спектры нескольких проб приготовленной основы, отобранных из разных мест, и фотометрируют на каждом спектре линии $\text{Ce } 3201,71 \text{ \AA}$ и $\text{Sr } 2931,83 \text{ \AA}$. Основа достаточно однородна, если разности почернений указанных линий спектров всех проб основы не будут отличаться более чем на 3—4 единицы.

При диаметре агатовой ступки 8—10 см вес приготовленной описанным путем основы составляет 3 г; при необходимости приготовить большие количества берут ступку большего размера. Основу хранят в герметически закрытом сосуде. Возможное увлажнение основы за счет гигроскопичности ее ведет к выбросам при зажигании дуги.

2. Фотографирование спектров

При использовании описанной выше основы и электродов с каналом для возбуждения спектров применяют дугу переменного тока 16 а, 220 в, активизированную высокочастотной составляющей.

Для получения дуги служит генератор ДГ-1 (ДГ-2) в дуговом режиме с разрядным промежутком в контуре поджига дуги 0,45 мм.

Условия фотографирования спектров при наличии пластинок средней чувствительности (спектральные тип II) следующие: щель 8 мк, осветительная диафрагма 2 мм, освещение щели осуществляется трехлинзовой системой конденсоров. Расположение, форма и размеры электродов приведены на рис. 2. В канал нижнего электрода помещают около 20 мг основы (знать точный вес основы в канале электрода нет необходимости). При изготовлении партии электродов размеры их не должны отличаться более чем на 0,1 мм.

В табл. 1 приведены аналитические линии определяемых элементов и используемые линии элементов сравнения (внутреннего стандарта).

В табл. 2 приведены предельные количества элементов, которые могут быть определены в основе, помещенной в канал электрода.

Если количество элемента больше или меньше указанного в табл. 2, то почернение его аналитической линии не укладывается в области пропорциональных почернений фотопластинки, вследствие чего резко возрастает погрешность определения.

Хорошие результаты дает применение «нормального» проявителя [2].

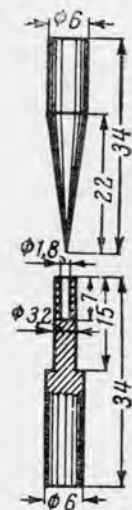


Рис. 2. Расположение, форма и размеры электродов.

Таблица 1

Аналитические линии элементов и внутреннего стандарта (в Å)

Элемент	Линия определяемого элемента	Используемая линия элемента сравнения	
		Ce	Sr
Ni	3414,77	3344,76	—
Co	3412,34		
Ag	3389,9		
Cu	3273,96	3372,25	—
Zr	3273,047		
V	3183,98	3201,71	—
Sn	3175,02		
Mo	3170,35		
Ti	3088,025	3063,01	—
Al	3082,16		
Bi	3067,72		
Fe	3020,64		
Pb	2833,07		
Mn	2798,3	—	2931,83

Таблица 2

Количества элементов (в мкг), которые могут быть определены в порции основы, помещающейся в одном электроде

Содержание	Ni	Co	Ag	Cu	Zr	V	Sn	Mo	Ti	Al	Bi	Fe	Pb	Mn
Максимальное	5	5	5	5	10	5	10	5	5	5	10	16	16	5
Минимальное	0,2	0,2	0,1	0,1	0,7	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,8	0,1

3. Приготовление эталонов

Примеси определяемых элементов вводят в основу в виде растворов их солей. Целесообразно использовать растворы трех видов (А, Б и В): А — запасные растворы, содержащие металлы в концентрациях 5—10 мг/мл (табл. 3).

После приготовления растворов концентрация металлов в них проверяется и уточняется аналитическими методами, гарантирующими точность 0,5—1,0%.

Таблица 3

Растворы тяжелых металлов, используемые для приготовления эталонов

Элемент	Способ приготовления запасных растворов	Концентрация элементов в рабочих растворах, <i>мкг/мл</i>
Ni	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 <i>N</i> соляной кислоте	500
Co	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 <i>N</i> соляной кислоте	500
Zr	Сплавляют ZrO_2 с KHSO_4 и растворяют плав в 6 <i>N</i> соляной кислоте	1000
Ag	AgNO_3 растворяют в воде	500
Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 <i>N</i> соляной кислоте	500
V	Na_2VO_3 растворяют в воде	500
Sn	Металл растворяют в 6 <i>N</i> соляной кислоте	1000
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде	500
Ti	$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 <i>N</i> соляной кислоте	1000
Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 <i>N</i> соляной кислоте	500
Bi	Металл растворяют в царской водке	1000
Fe	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 6 <i>N</i> соляной кислоте	1000
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в воде	2000
Mn	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 <i>N</i> соляной кислоте	500

Значительная концентрация металлов в растворах группы А позволяет сохранять последние неограниченно долгое время. Б — рабочие растворы, получаемые разбавлением запасных растворов (табл. 3). Их сохраняют в колбах стекла пирекс с притертыми пробками. В — суммарный раствор, содержащий все элементы, кроме серебра. Готовят из рабочих растворов. В₁ — раствор серебра; готовят отдельно. Растворы В (в присутствии 50 *мг/мл* уксусной кислоты) и В₁ (в присутствии 20 *мг/мл* аммиака) могут сохраняться в течение нескольких месяцев. Признаком непригодности растворов является выделение осадка.

Концентрация элементов в растворах B и B_1 выбирается с таким расчетом, чтобы удобно и с достаточной точностью можно было отмеривать объемы этих растворов в процессе приготовления эталонов. В соответствии с этим для приготовления растворов B и B_1 используют либо запасные растворы A , либо рабочие растворы B .

В большинстве случаев достаточно иметь четыре эталона I , II , III , IV . Содержание элементов в них (табл. 4) рассчитано на 80 мг основы. Вес основы, идущей на изготовление каждого эталона, может быть различным и колебаться от 80 до 960 мг.

Таблица 4

Содержание элементов в эталонах (в мкг на 80 мг основы) и концентрация их в растворах B и B_1 (в мкг/мл)

Элемент	Эталон				Раствор	
	I	II	III	IV	B	B_1
Ni	10	5	2,5	1,2	30	—
Co	10	5	2,5	1,2	30	—
Ag	10	5	2,5	1,2	—	30
Zr	10	5	2,5	1,2	30	—
Cu	10	5	2,5	1,2	30	—
V	10	5	2,5	1,2	30	—
Sn	20	10	5	2,5	60	—
Mo	10	5	2,5	1,2	30	—
Ti	10	5	2,5	1,2	30	—
Al	10	5	2,5	1,2	30	—
Bi	20	10	5	2,5	60	—
Fe	20	10	5	2,5	60	—
Pb	40	20	10	5	120	—
Mn	10	5	2,5	1,2	30	—

Для приготовления серии эталонов (I , II , III , IV) в четыре чашки (кварцевые или стекла марки) диаметром 4—5 см отвешивают порции основы одинакового веса, кратного 80 мг. После этого в каждую чашку приливают необходимые объемы растворов B и B_1 , которые выпаривают досуха при помощи лампы для сушки (500 вт). Чашки с высушенным остатком помещают в муфель, температуру в котором постепенно в течение часа доводят до 450°С и выдерживают при этой температуре 15 мин. Далее чашки охлаждают на воздухе, а содержимое их по очереди (начиная с той чашки, куда вводилось наименьшее количество элементов) переносят в агатовую ступку и тщательно растирают (около часа) до получения совершенно однородного порошка.

Полученные эталоны перед использованием проверяют на пригодность для построения градуировочных графиков. Для этого фотографируют всю серию эталонов 3—4 раза на одной фотопластинке и строят градуировочный график для каждого элемента. Качество эталонных образцов считается удовлетворительным, если:

1) средние значения ΔS каждого элемента, соответствующие концентрациям c , $2c$, $4c$, $8c$, располагаются на одной прямой;

2) концентрация каждой параллельной пробы, определенная графически, не отличается от номинального значения (c , $2c$, $4c$, $8c$) более, чем на 10%.

Пример расчета реактивов, необходимых для изготовления серии эталонов.

На приготовление серии из четырех эталонов расходуется приблизительно пятая часть всей имеющейся в наличии основы (пусть это будет 18 г). Тогда для приготовления каждого эталона удобно отвесить по 960 мг основы. При этом на 960 мг

потребуется в 12 раз больше элементов ($\frac{960}{80} = 12$), чем на стандартную порцию весом 80 мг. Содержание элементов в эталонах (в расчете на 80 мг основы) и концентрация их в растворах B и B_1 приведены в табл. 4.

Для приготовления эталона I (головного) к навеске основы приливают по 4,0 мл растворов B и B_1 ; для приготовления эталонов II, III, IV — по 2,0; 1,0; 0,5 мл растворов B и B_1 соответственно.

Отмеривание растворов должно производиться с погрешностью не более $\pm 1\%$. Приливать растворы следует небольшими объемами, не свыше 1 мл каждый раз.

II. ЭКСТРАКЦИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

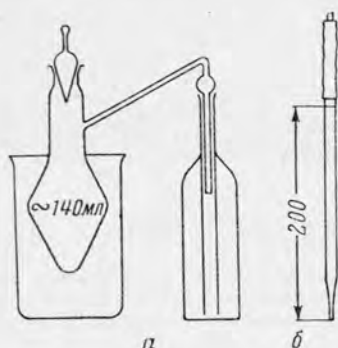
Экстракция производится хлороформом в делительных воронках емкостью 1 л. При таком объеме делительных воронок объем воды, из которой производится извлечение тяжелых металлов, должен быть не меньше 200—250 мл и не больше 500—600 мл. Объем хлороформа равен 10—15 мл.

Природную воду, склонную давать при экстракции стойкую, нерасслаивающуюся эмульсию CHCl_3 , предварительно кипятят 20 мин. с соляной кислотой (20 мл 6N HCl на 1 л воды). Если такая обработка воды окажется недостаточно эффективной, то до приливания кислоты воду кипятят 40 мин. с несколькими каплями пергидроля или несколькими кристаллами персульфата аммония (х. ч.).

Подготовленную воду буферизируют добавлением 50%-ного ацетата аммония (рН 5) из расчета 10 мл буферной смеси на 1 л воды. Необходимую величину рН воды окончательно устанавливают добавлением по каплям раствора 6 N NH_4OH и 6 N HCl.

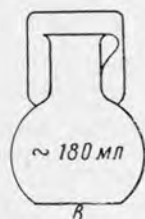
В делительную воронку приливают хлороформ, комплексообразующий реактив, после чего приступают к энергичному взбалтыванию. Обычно достаточно производить взбалтывание в течение

2 мин. Затем делительную воронку помещают в штатив, где оставляют до разделения слоев жидкостей. Органический слой сливают



а

б



в

Рис. 3. Специальная посуда.

а — колба для концентрирования экстракта отгонкой хлороформа; б — пипетка для переноса концентрата; в — приемник для сбора экстракта.

в приемник (рис. 3, в) и сливную трубку промывают пропусканием через воронку нескольких миллилитров хлороформа, который присоединяют к экстракту. Экстракцию повторяют (обычно 3—4 раза) новыми порциями реактивов, пока хлороформный слой не перестанет окрашиваться.

Объем объединенного экстракта может достигать 80—120 мл. Для удаления из экстракта воды его фильтруют непосредственно в специальную перегонную колбу (рис. 3, а) через неплотный бумажный фильтр «черная лента» диаметром 4—5 см (вода остается на фильтре). После того как профильтрован весь экстракт, приемник несколько раз споласкивают чистым CHCl_3 , который также фильтруют в перегонную колбу.

Хлороформ отгоняют на водяной бане, а концентрат объемом 1—2 мл посредством пипетки (рис. 3, б) переносят в тигель стекла пирекс (диаметр = 18 мм, высота = 22 мм), куда предварительно была отвешена порция основы

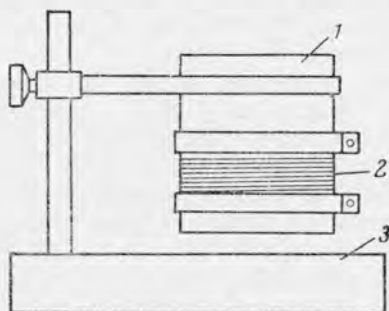


Рис. 4. Прибор бокового нагрева.

1 — трубка-нагреватель из кварца или фарфора;
2 — нагревательная обмотка; 3 — штатив.

весом 80 мг. Концентрат переносят количественно, для чего колбу несколько раз споласкивают небольшими порциями чистого хло-

роформа, который каждый раз посредством той же пипетки переносят в тигель с основой. Для удаления CHCl_3 тигель с основой помещают в прибор (рис. 4), обеспечивающий боковой нагрев тигля, при котором не происходит наблюдаемого при обычном способе нагрева всплывания концентрата по стенкам сосуда. Тигель

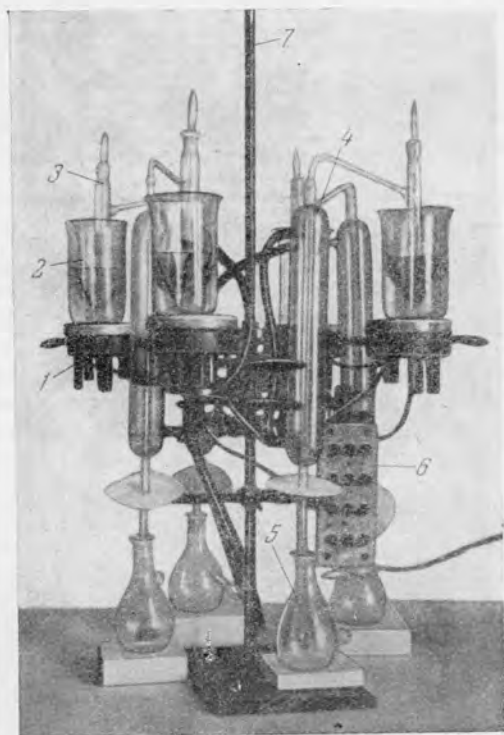


Рис. 5. Установка для отгонки хлороформа из экстракта.

1 — электроплитка; 2 — химический стакан (водяная баня); 3 — колба для отгонки; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — распределительная доска для включения плиток; 7 — штатив.

располагается на штативе внутри трубки. Интенсивность нагрева регулируют изменением тока нагревательного элемента, включаемого через реостат или автотрансформатор, и перемещением трубки по стойке в вертикальном направлении. После того как концентрат выпарен досуха, тигель помещают в муфель, температуру в котором постепенно доводят до 450°C , и выдерживают при этой температуре 20 мин. После охлаждения тигля находящуюся в нем основу, содержащую извлеченные металлы, тщательно перемешивают в течение 15–20 мин., не извлекая из тигля, небольшой стеклянной палочкой диаметром 3–4 мм с оплавленным концом.

Одному лаборанту целесообразно обрабатывать восемь проб воды. При этом делительные воронки удобно располагать в штативе на 8 гнезд.

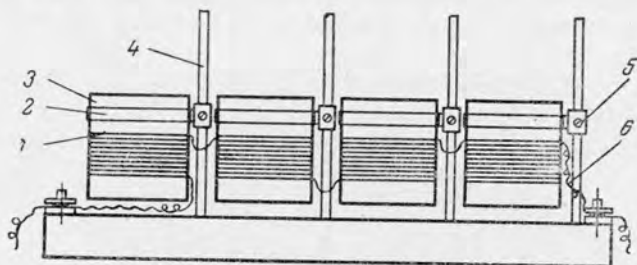


Рис. 6. Установка для бокового нагрева.

1 — обмотка; 2 — крепление трубок; 3 — трубки из жаростойкого материала; 4 — стойка, укрепленная в мраморной доске; 5 — зажимы для крепления трубок на желаемой высоте; 6 — подводка тока.

Отгонку хлороформа при серийных определениях производят одновременно из четырех колб с использованием прибора (рис. 5), а упаривание (одновременно в четырех тиглях) производят в приборе (рис. 6).

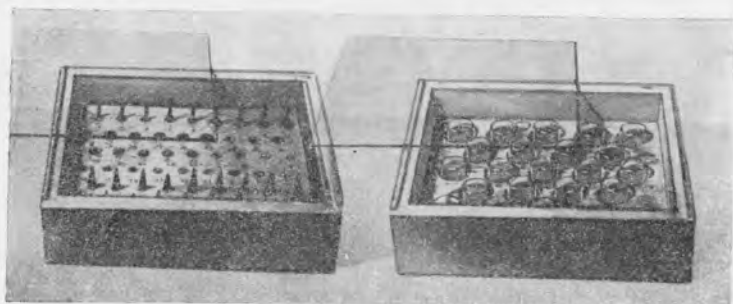


Рис. 7. Деревянные штативы.
а — для электродов; б — для тиглей.

Определение производят обычно в двух параллельных пробах. Результат берется средний. Каждый эталон серии, а также основу из тигля фотографируют по два раза, для чего используют по два электрода. При фотометрировании берут средние результаты полученных величин почернений каждой линии.

Для размещения электродов и тиглей удобно использовать штативы, изображенные на рис. 7, а и б. Штативы снабжены стек-

Таблица 5

Форма записи спектров одной фотопластинки * в рабочем журнале

№ спектра	№ электрода (в штативе)	Образцы		Деления крест диафрагмы	Отсчет по планке кассеты	№ спектра п/п	№ электрода (в штативе)	Образцы		Деления крест диафрагмы	Отсчет по планке кассеты
		Электроды	№ делительной воронки (пробы) **					Электроды	№ делительной воронки (пробы) **		
1	1	Электрод с чистой основной (реперный спектр)	—	1,5	0,5	12	4	II эталон		2	3,00
						13	12	1-й	} 4	3	—
						14	13	2-й		4	—
2	—	Железный электрод (реперный спектр)	—	2	—	15	14	III эталон		2	3,75
						16	15	1-й	} 5	3	—
						17	16	2-й		4	—
						18	17	III эталон		2	4,5
3	2	I эталон	—	3	—	19	18	1-й	} 6	3	—
4	3	1-й	} 1	4	—	20	19	2-й		4	—
5	4	2-й		5	—	21	20	IV эталон		2	5,25
6	5	I эталон	—	2	1,50	22	21	1-й	} 7	3	—
7	6	1-й	} 2	3	—	23	22	2-й		4	—
8	7	2-й		4	—	24	23	IV эталон		2	6,00
9	8	II эталон	—	2	2,25	25	24	1-й	} 8	3	—
10	9	1-й	} 3	3	—	26	25	2-й		4	—
11	10	2-й		4	—						

* Использован спектральный прибор ИСП-22.

** Рекомендуется проводить параллельные определения.

лянными крышками, защищающими от пыли находящиеся в них предметы.

Эталоны и пробы фотографируют на одной пластинке — всего 25—26 фотографий спектров. В табл. 5 приведен пример записи спектров и размещения их на фотопластинке. Рекомендуемая система записи облегчает как процесс фотографирования, так и ориентировку в спектрах при фотометрировании.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Полнота извлечения того или иного элемента зависит от свойств комплексобразующего реактива и условий его применения. В сочетании со спектральным анализом представляется целесообразным

применение групповых реактивов, к которым относятся диэтилдитиокарбамат натрия (карбамат), аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина (купферон) и 8-оксихинолин (оксин). Применение перечисленных реактивов обеспечивает одновременное и достаточно полное извлечение наибольшего числа элементов. Данные по чувствительности химико-спектрального определения приведены в табл. 6. Средняя арифметическая ошибка определения для указанных в табл. 6 элементов находится в пределах $\pm 10-20\%$.

Таблица 6

Количества элементов (в мкг), которые могут быть определены в навеске основы 80 мг химико-спектральным методом

Содержание	Ni	Co	Ag	Zr	Cu	V	Sn	Mo	Ti	Al	Bi	Fe	Pb	Mn
Максимальное	20	20	20	20	20	20	0	40	40	20	40	40	80	20
Минимальное	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	2,0	1,0	2,0	0,5

Присутствие в пробе любого металла, извлекаемого при экстракции, в количестве более 1,0 мг делает невозможным групповое количественное определение микроингредиентов. В этом случае следует либо снизить содержание мешающего металла разбавлением, либо провести его отделение.

1. Определение Ni^{II} , Co^{II} , Ag^I , Cu^{II} , V^V , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Fe^{III} , Pb^{II} и Mn^{II} при помощи карбамата [3]

Экстракция с использованием карбамата производится при pH 4,7—4,8.

В делительную воронку сначала приливают хлороформ, затем раствор карбамата и приступают к взбалтыванию. Для первой экстракции добавляют 15 мл хлороформа и 5 мл водного раствора карбамата, для последующих — по 10 мл хлороформа и по 2 мл карбамата. Элементы Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Bi, Fe, Pb и Mn извлекаются практически полностью за 3—4 экстракции. Щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, титан целиком остаются в водном слое, не экстрагируются.

2. Определение Zr^{IV} , V^V , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Ti^{IV} и Fe^{III} при помощи купферона [4]

Экстракция с использованием купферона производится при pH 2.

Для каждой экстракции приливают по 10 мл хлороформа и по 2 мл водного раствора купферона. Взбалтывание начинают спустя 3 мин. после прибавления порции купферона. Экстракцию прекращают, когда цвет хлороформного слоя перестанет изменяться и ста-

нет зеленоватым вследствие извлечения нитрозофенилгидроксил-аминна или продуктов его распада. За 3—4 раза элементы Zr, V, Sn, Mo, Ti и Fe извлекаются полностью. Ni, Co, Ag, Cr, Pb и Mn, а также щелочные и щелочноземельные металлы не экстрагируются. Al, Bi и Cu экстрагируются частично.

3. Определение Ni^{II} , Co^{II} , Ag^I , Cu^{II} , V^V , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Ti^{IV} , Al^{III} , Bi^{III} , Fe^{III} , Pb^{II} и Mn^{II} при помощи карбамата и оксина [5]

Экстракция производится вначале при pH 4,7—4,8 с помощью карбамата и оксина, затем при pH 9,0—9,5 с помощью одного оксина. Оксин используется в виде хлороформного раствора.

При pH 4,7—4,8 первый раз добавляют 15 мл раствора оксина в хлороформе и 5 мл водного раствора карбамата. При последующих экстракциях — по 10 мл раствора оксина и по 2 мл раствора карбамата. При pH 9,0—9,5 для каждой экстракции прибавляют по 10 мл раствора оксина. Экстракцию повторяют до тех пор, пока хлороформный слой не перестанет окрашиваться.

При указанных условиях полное извлечение микрограммовых количеств Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Ti, Al, Bi, Fe, Pb и Mn обычно достигается за 3—4 экстракции.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях экстракцию можно производить лишь из совершенно прозрачных растворов.

4. Определение Ni^{II} , Co^{II} , Ag^I , Cu^{II} , V^V , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Bi^{III} , Pb^{II} и Mn^{II} в водах с повышенным содержанием железа

Описываемый метод позволяет определять тяжелые металлы в водах, содержащих железо в количествах от нескольких миллиграммов до десятых долей грамма в литре. В его основе лежит экстракция Fe^{III} смесью (1 : 2) метилизобутилкетона и изоамилацетата из раствора, 6*N* по соляной кислоте [6].

К 200—500 мл воды с большим содержанием железа сначала добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты для перевода $\text{Fe}^{II} \rightarrow \text{Fe}^{III}$. Пробу нагревают до кипения, после чего Fe^{III} совместно с некоторыми другими элементами (Al, Mn, Ti) осаждают прибавлением по каплям раствора аммиака до слабого запаха.

Образовавшийся осадок* отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 1, а фильтрат (раствор А) собирают количественно. Осадок на фильтре растворяют в горячей 6*N* HCl, и из солянокислого раствора I отделяют железо, как описано ниже (стр. 80). Освобожденный от железа раствор присоединяют к раствору А, и из объединенного раствора производят извлечение микрокомпонентов с применением карбамата (стр. 78).

* Количественное осаждение Al, Mn и Ti не обязательно.

5. Отделение железа

Извлечение железа из солянокислого раствора I производят смесью метилизобутилкетона и изоамилацетата (1 : 2). На 30—40 мл солянокислого раствора берут 10—15 мл извлекающей смеси. Объем делительной воронки 100 мл.

В этих условиях при трехкратной экстракции извлечение происходит настолько полно, что Fe^{III} в полученном растворе I' не обнаруживается реакцией с роданидом.

В растворе I' количественно остаются: Ni^{II} , Co^{II} , Ag^I , Cu^{II} , V^V , Bi^{III} , Pb^{II} , Mn^{II} , Ti^{IV} , Al^{III} , щелочные и щелочноземельные металлы. Микрокомпоненты, содержащиеся в органическом экстракте, выделяют реэкстракцией 0,5%-ным раствором HCl . Реэкстракцию повторяют 5—6 раз небольшими (по 10 мл) порциями подкисленной воды до отрицательной реакции на железо с роданидом. В результате получается свободная от загрязнений металлами экстрагированная железо органическая жидкость, годная для повторного использования, и раствор II , содержащий все железо, находившееся в пробе, а также Sn^{IV} , Mo^{VI} и Mn^{VII} , извлеченные при экстракции.

Из раствора II железо осаждают добавлением аммиака до слабого запаха. При этом происходит частичное соосаждение Sn , Mo и Mn . Осадок железа отделяют фильтрованием через неплотный бумажный фильтр диаметром 4—5 см*. Полученный при этом фильтрат (раствор II'), содержащий остатки Sn^{IV} , Mo^{VI} и Mn^{VII} , присоединяют к раствору $A + I'$. В объединенном растворе $A + I' + II'$ содержатся полностью Ni , Co , Ag , Cu , V , Bi , Pb и, как правило, Mn , а также частично Sn и Mo . Большая часть олова и молибдена соосаждается с гидратом окиси железа. Их определяют спектрографически в окиси железа, полученной прокаливанием гидроокиси.

6. Спектрографическое определение микрокомпонентов в окиси железа

Гидроокись железа, отделенную фильтрованием, прокаливают в муфеле при 700°C . Полученную Fe_2O_3 взвешивают с точностью до 0,1 мг и смешивают со спектроскопической основой в отношении (1 : 2). Спектроскопическую основу готовят смешением электродного угля и K_2SO_4 в отношении 1 : 1.

Эталоны, необходимые для количественного спектрального определения соосажденных элементов, содержащихся в Fe_2O_3 , готовят заблаговременно, смешивая 1 в. ч. спектрально чистой окиси железа с 2 в. ч. спектроскопической основы, в которую предварительно введены рассчитанные количества определяемых элементов.

* Фильтр должен быть свободным от загрязнений тяжелыми металлами.

Изготавливаются четыре эталона с модулем, равным 2. Головной эталон в расчете на 20 мг Fe_2O_3 содержит: Ni, Cu, V, Mo, Mn — по 10 мкг, Sn — 20 мкг, Pb — 40 мкг. Линии железа, используемого в качестве внутреннего стандарта, и аналитические линии некоторых элементов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Аналитические пары линий определяемых элементов и внутреннего стандарта-железа (в Å)

Элемент	Аналитическая линия определяемого элемента	Линии железа
Ni	3414,77	3415,534
Cu	3273,962	3268,236
V	3183,98	3173,614
Mo	3170,30	
Sn	2839,989	2840,423 или для марганца в отсутствие магния
Pb	2833,069	
Mn	2801,064	
		2797,775

Чувствительность метода около 1—2 мкг определяемого элемента на 20 мг Fe_2O_3 . Средняя арифметическая ошибка определения составляет 10—15%.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Bi, Fe, Pb и Mn В ИЛАХ И АНАЛОГИЧНЫХ ИМ МАТЕРИАЛАХ [7]

Прямое количественное спектрографическое определение микроэлементов в илах и аналогичных им материалах мало эффективно из-за сложности спектра линиями макроингредиентов, влияния минералогического состава и «третьих составляющих». Поэтому целесообразно вначале переводить твердое вещество пробы в раствор, а затем производить химико-спектральное определение микроэлементов с использованием экстракционного обогащения.

1. Переведение в раствор

Пробу вещества, высушенного до постоянного веса при 105—110° С, измельчают в агатовой ступке до состояния тонкой пудры. Навеску 200—500 мг помещают в платиновую чашку и для разрушения органического вещества смачивают вначале концентрированной серной кислотой (х. ч.), после чего добавляют азотную кислоту (~ 68%-ную) в том же количестве, что и H_2SO_4 . Чашку

помещают на песчаную баню и нагревают содержимое до прекращения выделения паров SO_3 . Операцию разрушения органического вещества повторяют до тех пор, пока содержимое чашки не утратит грязно-серого цвета.

Затем еще раз добавляют серную кислоту, доводят объем жидкости до ~ 20 мл соляной кислотой и прибавляют кристаллический NH_4HF_2 (х. ч.) в количестве, примерно вдвое превышающем навеску анализируемого вещества. С большой осторожностью (не должно быть разбрызгивания!) содержимое чашки доводят до слабого кипения. По мере выпаривания добавляют новые, по возможности небольшие порции соляной кислоты и бифторида аммония до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Нагревание ведут до полного удаления жидкости, после чего содержимое чашки растворяют при нагревании в 6*N* растворе соляной кислоты.

Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр средней плотности диаметром 4—5 см. (Фильтры предварительно очищают от загрязнений тяжелыми металлами промыванием вначале 6*N* раствором соляной кислоты, а затем бидистиллятом). Фильтрат собирают количественно, обмывая фильтр небольшими порциями соляной кислоты.

Фильтрат содержит практически полностью все микрокомпоненты взятой на анализ пробы и значительное количество железа, которое отделяют, как описано выше (стр. 80).

2. Экстракция микрокомпонентов

Полученный после отделения железа раствор $I' + II'$ буферизуют, устанавливают добавлением аммиака pH 4,7—4,8, после чего разбавляют бидистиллятом до 350—400 мл. Хлороформ и раствор карбамата добавляют в таких же количествах, как указано выше (стр. 78). Если при экстракции возникает стойкая нерасщлаивающаяся эмульсия, ее устраняют добавлением по каплям 10%-ного раствора бифторида аммония.

Средняя арифметическая ошибка определения для всех элементов находится в пределах ± 10 —20%.

Кроме микрокомпонентов, метод дает возможность производить определение железа взвешиванием Fe_2O_3 .

Содержание микроэлемента в пробе рассчитывают по формуле

$$G = g_1 + \frac{p}{20} g_2,$$

где

G — общее содержание микроэлемента в навеске, мкг ;

g_1 — количество микроэлемента, определенное с использованием экстракции, мкг ;

p — вес Fe_2O_3 , мг;

g_2 — количество микроэлемента, определенное спектрографически в Fe_2O_3 , мкг.

Реактивы и их очистка

При химико-спектральных определениях необходимы «спектрально чистые» реактивы. При использовании методов обогащения концентрируются не только определяемые элементы, но и загрязнения, содержащиеся в реактивах.

По этой причине необходима как самая тщательная очистка реактивов, так и проведение холостого определения.

а. Очистка воды (получение бидистиллята). Дистиллированная вода, обычно используемая в лабораториях, нуждается в дополнительной очистке, для чего применяется перегонка с дефлегматором. Используемый для перегонки прибор (рис. 8) прост и позволяет получать бидистиллят удовлетворительного качества.

Проверка чистоты бидистиллята производится дитизоновым методом, для чего пробу бидистиллята объемом 0,5 л помещают в делительную воронку емкостью ~ 1 л и добавлением нескольких капель раствора аммиака доводят pH до 9,0—9,5; затем прибавляют 5,0 мл 0,001—0,0005%-ного свежеприготовленного раствора дитизона в хлороформе и экстрагируют 2 мин. Бидистиллят считается годным к употреблению, если раствор дитизона не приобретает красноватой или фиолетовой окраски.

б. Очистка растворов HCl , NH_4OH , уксусной и азотной кислот, хлороформа. Удовлетворительная очистка перечисленных реактивов достигается перегонкой в приборе, изображенном на рис. 9. Нагреватель (электроплитка) имеет мощность около 0,5 квт.

Лабораторную соляную кислоту перед перегонкой разбавляют вдвое и перегоняют в виде азеотропной смеси, $\sim 6N$ по HCl .

Чистый раствор аммиака получают отгонкой газа из концентрированного раствора в бидистиллят. Приемник при этом охлаждают водой или льдом.

Перегонка уксусной кислоты (98—99%-ной) не отличается никакими особенностями.

При перегонке азотной кислоты (63—65%-ной) первые порции дистиллята (около половины всего количества) собирают отдельно и в дальнейшем используют для очистки посуды. Как окислитель применяют лишь следующий погон (20—30% общего количества кислоты), имеющий концентрацию около 68%.

Загрязненный хлороформ перед перегонкой обрабатывают взбалтыванием в делительной воронке с раствором NaOH (20 мл 20%-ного раствора NaOH на 1 л хлороформа). К хлороформу приливают порцию раствора щелочи и производят энергичное взбалтывание в течение 5 мин. После разделения слоев раствор NaOH сливают

и отбрасывают. Операцию повторяют до прекращения интенсивного окрашивания слоя раствора щелочи. Далее хлороформ промывают встряхиванием с бидистиллятом, водный слой отделяют и отбрасывают, а хлороформ для удаления остатков воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр диаметром 15—20 см. Очистка заканчивается перегонкой хлороформа в описанном выше приборе (см. рис. 9).

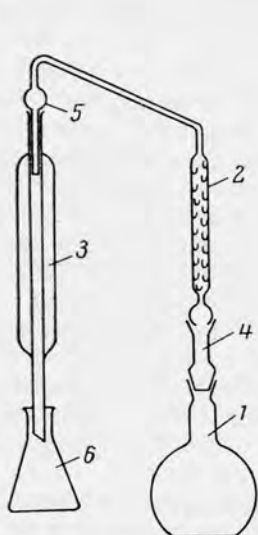


Рис. 8. Прибор для получения бидистиллята.

1 — колба емкостью 3—5 л;
2 — дефлегматор длиной 70—80 см; 3 — водяной холодильник; 4 — соединительная трубка со шлифами;
5 — запирающее раздутие;
6 — приемник.

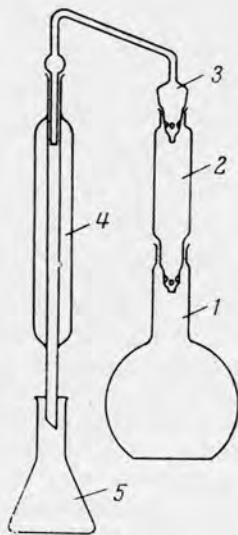


Рис. 9. Прибор для очистки реактива перегонкой.

1 — перегонная колба емкостью 1 л; 2 — дефлегматор с насадкой из обрезков стеклянной трубки; 3 — соединительная трубка с запирающим шаровидным раздутием и шлифом; 4 — водяной холодильник; 5 — приемник.

Очищенный хлороформ проверяют на отсутствие в нем следов кислоты или щелочи. Для этого в пробирке встряхивают 10 мл CHCl_3 с 5 мл дистиллированной воды ($\text{pH} \sim 6$). Хлороформ считается пригодным для работы, если pH водного слоя изменится не более чем на единицу (проба бромкрезоловым зеленым или бромтимоловым синим).

В большинстве случаев чистоту жидкостей и растворов можно проверить спектрографически. Для этого 15—20 мл взятой на анализ жидкости упаривают досуха (упаривание удобно производить

с использованием прибора бокового нагрева или лампы для сушки) в тигле, куда предварительно было отвешено 20—30 мг основы без внутреннего стандарта.

Спектр основы фотографируют, как описано (стр. 69).

в. Приготовление спектрально чистого ацетатно-аммонийного буферного раствора. Буферный раствор готовят нейтрализацией очищенной уксусной кислоты очищенным раствором аммиака (6*N*) до pH 4—5. Буферный раствор содержит 45—50% $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

г. Органические комплексообразующие реактивы и их очистка.

Оксин применяется в виде 0,10%-ного раствора в хлороформе. В случае надобности оксин очищают возгонкой, обычным способом.

Карбамат — 5%-ный водный раствор — готовят перед употреблением. Очистка реактива производится экстракцией загрязнений в CHCl_3 . Для этого ~ 100 мл раствора карбамата помещают в делительную воронку емкостью 200—250 мл, приливают 10 мл хлороформа и производят взбалтывание в течение 2 мин. После отстаивания хлороформный слой отбрасывают. Операцию повторяют, пока хлороформный слой не перестанет окрашиваться. Очищенный раствор карбамата для удаления остатков хлороформной эмульсии фильтруют через небольшой бумажный фильтр средней плотности.

Купферон — 5%-ный водный раствор готовят перед употреблением. Имеющийся в продаже реактив обычно требует очистки. Навеска купферона должна быть на 20—30% больше, чем следует по расчету. Реактив растворяют в бидистилляте, и полученный раствор фильтруют. Осадок на фильтре отбрасывают, а фильтрат, несмотря на желтоватую окраску, используют для экстракции.

д. Определение величины pH. Определение pH производят капельным методом с индикаторами: бромфеноловым синим (переход окраски от желтой к сине-фиолетовой в интервале pH 3,0—4,6); бромкрезоловым зеленым (переход окраски от желтой к синей в интервале pH 4,0—5,6); бромтимоловым синим (переход окраски от желтой к синей в интервале pH 6,2—7,6); тимоловым синим (переход окраски от розовой к желтой в интервале pH 1,2—2,8 и от желтой к синей в интервале pH 8,0—9,6). Каждый индикатор готовят в виде запасного раствора (0,2%-ного) и рабочего. Разбавление производится с таким расчетом, чтобы в соответствии с условиями освещения отчетливость изменения цвета была наибольшей.

Для примерного определения величины pH к капле испытуемого раствора добавляют каплю того или иного индикатора. Подгонка pH раствора до определенной величины производится на стеклянной пластинке (фотопластинка 9×12 , очищенная от эмульсии и в нагретом состоянии покрытая ровным слоем парафина). На

пластинку наносят несколько капель индикатора. К одной из них пипеткой добавляют каплю буферного раствора (буферные растворы с величинами рН, равными 2,0; 4,8; 9,2, могут быть изготовлены по любой прописи). К другой капле индикатора добавляют каплю жидкости, в которой желают получить такую же величину рН, как и у буферного раствора. Приливанием кислоты или щелочи меняют кислотность жидкости до тех пор, пока цвет капли, содержащей жидкость, не перестанет отличаться от цвета капли, содержащей буферный раствор. При некотором навыке и значительной буферности раствора точность подгонки составляет около $\pm 0,2$ единицы рН.

Рабочие растворы индикаторов, а также буферные растворы удобно использовать в пенициллиновых склянках с пробками, снабженными пипетками.

е. Компоненты спектроскопической основы: раствор Ce^{++} , Sr^{++} , K_2SO_4 , спектрально чистая окись железа.

Раствор церия, содержащий 2 мг $\text{Ce}^{++}/\text{мл}$, готовят растворением навески $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1N HNO_3 .

Раствор стронция, содержащий 5 мг $\text{Sr}^{++}/\text{мл}$, готовят растворением в бидистилляте навески $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Раствор сернокислого калия, содержащий 100 мг $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{мл}$, получают растворением в бидистилляте навески соли.

Растворы K_2SO_4 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ зачастую загрязнены Fe, Ti, Al и Si. Очистка их производится экстракцией с использованием купферона и оксина при рН 4—5. Необходимую величину рН устанавливают прибавлением уксусной кислоты. После подгонки величины рН, 100 мл очищаемого раствора помещают в делительную воронку объемом 250 мл, добавляют 10 мл 0,1%-ного раствора оксина в хлороформе, 2 мл 5%-ного водного раствора купферона и спустя 5 мин. производят экстракцию.

После отстаивания хлороформный слой отделяют и отбрасывают. Операцию повторяют до тех пор, пока хлороформный слой не перестанет окрашиваться.

Спектрально чистую окись железа получают из хлорида железа, обычно загрязненного различными металлами.

Для очистки несколько граммов хлорида железа растворяют в небольшом количестве 6N раствора HCl. Раствор помещают в делительную воронку и экстрагируют Fe^{+++} на 80—90% смесью метилэтилкетона и изоамилацетата (1 : 2). Экстракт собирают, и из него производят реэкстракцию железа 1 N раствором соляной кислоты; не загрязненной тяжелыми металлами.

Далее Fe^{+++} осаждают раствором аммиака, гидроокись железа собирают, высушивают под лампой для сушки и прокаливают при 700° С. Полученную окись железа измельчают в тонкий порошок в агатовой ступке.

О ч и с т к а п о с у д ы

Делительные воронки моют горячей концентрированной азотной кислотой и споласкивают бидистиллятом. В дальнейшем каждый раз после использования их только споласкивают бидистиллятом. Время от времени следует вновь производить очистку азотной кислотой.

Перегонные колбы очищают кипячением в них концентрированной азотной кислоты, затем промывают бидистиллятом и тщательно высушивают. После использования колбы достаточно лишь споласкивать чистым хлороформом. Время от времени следует производить очистку их азотной кислотой.

Приемники для сбора экстракта (рис. 3, в) моют концентрированной азотной кислотой и споласкивают бидистиллятом.

Тигли для основы очищают кипячением в концентрированной азотной кислоте с последующим промыванием бидистиллятом. Высушивают тигли в сушильном шкафу.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Зайдель, Н. П. Калитеевский, И. В. Липсис и М. П. Чайка. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л.—М., Физматгиз, 1960 г.
2. Фоторецептурный справочник. М., Изд-во «Искусство», 1958 г.
3. И. Т. Климов и В. Я. Еременко. К спектрографическому определению микроэлементов в природных водах. Сообщение I. Концентрирование Ni^{II} , Co^{II} , Ag^{I} , Cu^{II} , V^{V} , Sn^{IV} , Bi^{III} , Fe^{III} , Pb^{II} , Mn^{II} при помощи диэтилдитиокарбамата натрия. Гидрохимические материалы, 1959 г., т. XXI, стр. 254—263.
4. И. Т. Климов и В. Я. Еременко. К спектрографическому определению микроэлементов в природных водах. Сообщение II. Экстрагирование посредством купферона. Гидрохимические материалы, 1960 г., т. XXX, стр. 170—174.
5. И. Т. Климов и В. Я. Еременко. К спектрографическому определению микроэлементов в природных водах. Сообщение IV. Групповое определение Ni^{II} , Co^{II} , Ag^{I} , Cu^{II} , V^{V} , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Ti^{IV} , Al^{III} , Bi^{III} , Fe^{III} , Pb^{II} и Mn^{II} после их концентрирования при помощи диэтилдитиокарбамата натрия и 8-оксихинолина. Гидрохимические материалы, 1960 г., т. XXXI, стр. 191—196.
6. И. Т. Климов. К вопросу об отделении больших количеств Fe^{III} от некоторых металлов в микрограммовых концентрациях. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXIV, стр. 128—130.
7. И. Т. Климов. Спектрохимический метод группового определения микроэлементов Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Bi, Pb и Mn в донных отложениях и аналогичных им материалах. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXIV, стр. 131—138.

И. А. Гончарова и В. Г. Дацко

ВЫДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА И ОКИСЛЯЕМОСТИ

ВЫДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Описываемый метод предложен для выделения органических веществ, растворенных в пресных и морских водах [1—3]. Этим методом выделяют до 30% органических веществ со средней зольностью 1,5—2,0%. Метод основан на экстрагировании органических веществ изобутиловым спиртом из природной воды, подкисленной до pH 2—3.

С этой целью 4—5 л анализируемой воды наливают в склянку с притертой пробкой, добавляют соляной кислоты и перемешивают. Величину pH воды проверяют в отдельной пробе (в пробирке) универсальным индикатором. После того как pH воды доведено до 2—3, ее разливают в литровые делительные воронки по 800 мл в каждую, добавляют по 200 мл изобутилового спирта, предварительно очищенного перегонкой, и сильно встряхивают содержимое воронки в течение 5 мин.

Через 5—6 час. после полного расслоения воды и изобутилового спирта последний сливают в другую делительную воронку*.

Когда в воронке соберется 600—800 мл экстракта, его промывают для удаления минеральных примесей. Жидкость для промывания готовят из дважды перегнанной дистиллированной воды, добавляя в нее соляной кислоты до pH 2—3 и изобутиловый спирт (10 г на 100 г воды). Промывную жидкость добавляют в количестве $\frac{1}{4}$ объема от взятого для промывания экстракта и встряхивают 5 мин. После расслаивания изобутилового экстракта и промывной жидкости (через 5—6 час.) последний сливают и, если нужно, промывание повторяют. Экстракт из пресных вод достаточно промыть 1—2 раза, из морских — 3—4 раза. После промывания изобутиловый спирт с растворенными в нем органическими веществами сливают в сухую склянку с притертой пробкой.

* Каждая порция экстракта равна ~ 120 мл (растворимость изобутилового спирта равна 10 г в 100 г воды при 15°C).

Для определения углерода и водорода требуется 100—150 *мл* изобутилового экстракта (1—1,5 *мг* выделенных органических веществ). Такое же количество экстракта нужно и для определения азота или окисляемости.

Р е а к т и в ы

1. Изобутиловый спирт, очищенный перегонкой.
2. Соляная кислота, концентрированная (х. ч.).
3. Универсальный индикатор.
4. Бидистиллированная вода, полученная перегонкой с добавкой перманганата калия.

П о с у д а

1. Делительные воронки емкостью 1 *л*.
2. Штатив для делительных воронок.
3. Слянки с притертой пробкой емкостью 5—6 и 2 *л*.
4. Мерные цилиндры емкостью 1 *л* и 250 *мл*.
5. Капельница.
6. Лабораторные пробирки.
7. Штатив для пробирок.
8. Пипетка на 5 *мл*.
9. Колба с дефлегматором для перегонки изобутилового спирта емкостью 1 *л*.

ПОДГОТОВКА ВЫДЕЛЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ АНАЛИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА

Для определения углерода и водорода из склянки отбирают 150 *мл* экстракта и выпаривают в платиновой, кварцевой или фарфоровой глазурованной чашке емкостью ~ 50 *мл* на водяной бане до объема 2—3 *мл*. Затем раствор сливают в прокаленную и взвешенную на микровесах кварцевую лодочку для сжигания. Лодочку помещают в сушильный шкаф — термостат, раствор выпаривают досуха, высушивают до постоянного веса при температуре 70° С и взвешивают.

Так же готовят навески для определения органического азота и окисляемости (бихроматной и перманганатной).

а. Определение органического углерода и водорода

Метод основан на быстром термическом разложении органического вещества при недостатке кислорода и последующем окислении продуктов пиролиза в избытке кислорода в пустой трубке.

Метод подробно описан в литературе [4—6]. Аппаратура изготовляется заводом «Лаборприбор» в г. Клин и имеется в продаже.

Схема установки для определения углерода и водорода представлена на рис. 1.

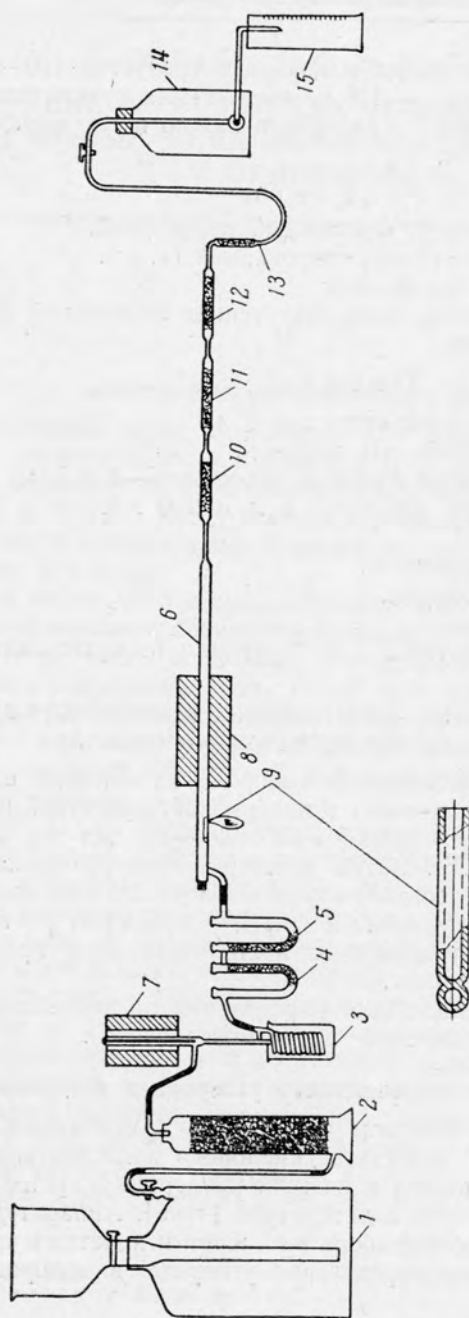


Рис. 1. Схема установки для определения углерода и водорода.

1 — газометр; 2 — очистительная колонка; 3 — прибор для очистки кислорода; 4, 5 — U-образные трубки (заштрихованы колена с аскаритом, не заштрихованы — с ангитрином); 6 — кварцевая трубка для сжигания; 7, 8 — электропечи; 9 — кварцевый стаканчик; 10 — поглотитель для окислов азота; 11 — поглотитель для двуокси углерода; 12 — поглотитель для двуокси углерода; 13 — заключительная трубка (предохранитель от H_2O); 14 — аспиратор; 15 — мерный цилиндр емкостью 500 мл.

Перед началом работы газометр наполняют кислородом, печь для сжигания 8 нагревают до 900°C , а печь для очистки кислорода 7 до 600°C . Затем открывают краны газометра и пускают ток кислорода, после чего прогревают горелкой трубку для сжигания, присоединяют поглотители 10, 11, 12 и устанавливают по секундомеру ток кислорода со скоростью 12—15 мл/мин. Когда установка готова к работе, в кварцевый стаканчик * загружают 1—2 мг сахарозы (без веса) и сжигают (см. ниже).

После сжигания отключают вначале поглотитель для воды от трубки для сжигания 6 и затем поглотитель для CO_2 от заключительной трубки 13.

Заключительную трубку соединяют с трубкой для сжигания и закрывают кран аспиратора. Краны газометра оставляют открытыми. Поглотители для CO_2 и H_2O отключают от поглотителя для окислов азота, слегка протирают замшей и для снятия заряда статического электричества, который возникает при вытирании, быстро проводят через окислительное пламя горелки. При этом поглотительные аппараты держат за середину пинцетом с резиновыми наконечниками. Затем поглотители кладут на металлическую подставку и помещают ее у весов, чтобы поглотители приняли температуру весовой комнаты. Поглотители для окислов азота оставляют около установки.

Через 10 мин. поглотитель для двуокиси углерода кладут на крючок левой чашки весов. Отсчет берут на 18-й минуте после вытирания. Затем помещают на весы поглотитель для воды и отсчет берут на 21-й минуте после вытирания. Поглотители вносят на весы при помощи пинцета с резиновыми наконечниками. Поглотительные аппараты взвешивают всегда в одном и том же порядке и на одной и той же минуте после вытирания **. При этом удобно пользоваться секундомером.

Во время перерыва в работе отводные трубочки поглотительных аппаратов закрывают колпачками из толстостенных резиновых трубок, закрытых стеклянной оплавленной палочкой.

После того как установлен вес поглотителей, для проверки сжигают точную навеску сахарозы в 1—2 мг. Сожжение осуществляют в кварцевом стаканчике, передвигая горелку от открытого конца стаканчика к закрытому, в направлении, обратном току кислорода. При этом вещество нагревается и разлагается. Сожжение должно протекать без вспышки.

* Кварцевый стаканчик брать только за подставку.

** Указанное время взвешивания поглотителей на 18-й и на 21-й минутах может быть соответственно изменено на несколько минут, но при этом надо иметь в виду, что особенно важно всегда взвешивать на одной и той же минуте (после вытирания) для всей серии опытов.

Продукты разложения легко окисляются до CO_2 и H_2O в зоне, богатой кислородом, при температуре печи 900°C . В конце сжигания, передвигая горелку, прогревают всю кварцевую трубку. Количество двуокиси углерода и воды находят по привесу поглотительных аппаратов, наполненных соответственно аскаритом и ангидроном. Количество органических веществ находят по разности между весом лодочки до и после сжигания. Зольный остаток определяется по разности между весом лодочки после сжигания и весом пустой прокаленной лодочки.

Содержание углерода и водорода выражают в процентах от веса органического вещества. Для этого привес поглотителей для CO_2 и H_2O в миллиграммах умножают соответственно на 0,2729 ($\frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = \frac{12,010}{44,010}$) и 0,1119 ($\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,016}{18,016}$) и полученные значения относят к весу органического вещества в миллиграммах.

Если при сжигании сахарозы получают выход углерода и водорода, близкий к теоретическому (42,12% углерода и 6,43% водорода), можно приступать к анализу исследуемых органических веществ.

Навеску исследуемых органических веществ (1,0—1,5 мг) в кварцевой лодочке, высушенную до постоянного веса, закладывают в кварцевый стаканчик и сжигают при температуре печи 900°C в токе кислорода, протекающего со скоростью 12—15 мл/мин, в течение 30 мин. Дальше поступают, как описано выше.

Расхождение между параллельными определениями углерода составит ~ 2%, водорода — в пределах 1%.

Реактивы и материалы

1. Кислород (из баллона).
2. Окись меди (проволокообразная).
3. Аскарит.
4. Хлорид кальция, прокаленный, гранулированный.
5. Ангидрон (перхлорат магния безводный).
6. Глицерин.
7. Сахароза (ч. д. а.).
8. Силикагель марки КСК или МСК.
9. Бихромат калия (ч. д. а.).
10. Серная кислота (х. ч.).
11. Вата стеклянная и гигроскопическая.
12. Резиновые трубки с внутренним диаметром 4—4,5 мм; толстостенные резиновые трубки длиной 30—35 мм и с внутренним диаметром 2 мм. Трубки должны быть достаточно эластичны. Перед употреблением толстостенные трубки протирают внутри кусочком

ваты, слегка смоченной глицерином, а затем кусочком сухой ваты для удаления избытка глицерина.

13. Замазка для шлифов (сплавляется 1 в. ч. белого воска с 4 в. ч. канифоли).

А п п а р а т у р а *

Приводится перечень аппаратуры, изготовляемой заводом «Лабприбор» в г. Клин.

1. Газометр емкостью 5—10 л; газометр наполняют кислородом из баллона, снабженного редукционным вентилем и манометром.

2. Очистительная колонка, наполненная хорошо прокаленным крупнозернистым хлоридом кальция и аскаритом, с прокладками гигроскопической ваты.

3. Прибор для очистки кислорода. Газоочистительная трубка прибора, заполненная окисью меди и запаянная.

4. U-образная трубка, одно колено которой наполнено ангидроном, а другое аскаритом. Слой ангидрона отделен от аскарита прокладкой из сухой стеклянной ваты. Каждое колено трубки закрыто сверху стеклянной ватой. Трубки соединяются так, что колено, заполненное ангидроном, находится с внешней стороны.

5. Трубка для сжигения из прозрачного кварца (с боковым отводом для подачи кислорода) длиной 53—55 мм, внутренним диаметром 9—9,5 мм, толщиной стенки кварца 1—1,5 мм.

6. Поглотительный аппарат Прегля для воды, заполненный мелкозернистым ангидроном между двумя слоями стеклянной ваты.

7. Поглотительный аппарат Прегля для углекислоты, заполненный следующим образом: в конец трубки кладут стеклянную вату, затем ангидрон (30 мм), снова стеклянную вату, аскарит и сверху гигроскопическую вату.

8. Поглотительный аппарат Прегля для окислов азота, заполненный силикагелем, пропитанным раствором бихромата калия в серной кислоте; концы поглотителя закрыты стеклянной ватой.

9. Заключительная трубка, заполненная ангидроном; концы закрыты стеклянной ватой.

10. Аспиратор — склянка емкостью 2 л с нижним тубусом.

11. Подъемный столик к аспиратору.

12. Цилиндр емкостью 500 мл.

13. Электропечи вертикально-горизонтальные на 900° С с реостатами.

14. Газовая горелка.

15. Кварцевые стаканчики для сжигения с подставками.

16. Кварцевые лодочки длиной 50 мм, шириной 6 мм и высотой 6 мм с подставками и колпачками.

* Подробное описание подготовки аппаратуры имеется в монографии М. О. Коршун и Н. Э. Гельман [4].

17. Пинцеты.
18. Микрошпатель.
19. Тарильные склянки.
20. Микроаналитические весы типа ВМ-20.
21. Разновесы к микровесам.

б. Определение органического азота

Азот определяют по микрометоду Кьельдаля [7]. Навеску 1,0—1,5 мг органических веществ, подготовленных, как описано выше, помещают в кварцевой лодочке в колбу Кьельдаля емкостью

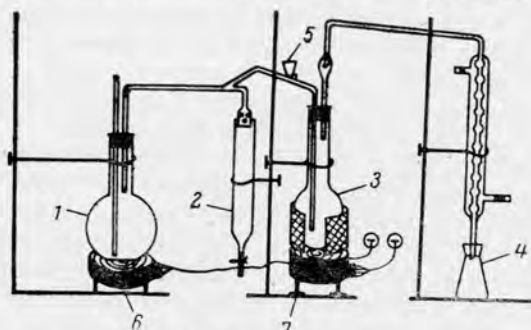


Рис. 2. Прибор для отгонки аммиака.

1 — колба-парообразователь; 2 — сосуд для конденсата; 3 — колба Кьельдаля; 4 — приемник; 5 — воронка для приливания щелочи; 6, 7 — электроплитки.

100 мл, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты (проверенной на содержание аммония), несколько капель 5%-ного раствора бертолетовой соли и закрывают пробкой-холодильником. Одновременно ставят контрольный опыт, имеющий своей целью учесть содержание аммиака в реактивах.

Кьельдалевскую колбу укрепляют в наклонном положении над электрической плиткой и греют до полного сгорания органических веществ, т. е. до полного осветления раствора в колбе. После охлаждения горло колбы и пробку-холодильник обмывают из промывалки ~ 5 мл безаммиачной воды и производят отгонку аммиака паром (рис. 2). Приемниками служат конические колбы емкостью 100—150 мл.

Перед отгонкой аммиака прибор очищают пропариванием в течение 30—40 мин. О чистоте прибора можно судить по расходу 0,01N раствора щелочи, пошедшей на титрование 10 мл 0,01N раствора серной кислоты в приемнике.

После того как прибор очищен, заменяют запасную кьельдалевскую колбу другой, в которой производили сжигание исследуемого вещества, присоединяют новый приемник-колбу, в которую

предварительно вносят 10 мл 0,01N раствора серной кислоты, и погружают в кислоту конец трубки холодильника. Через воронку, надетую на отросток (рис. 2), вливают 15 мл 40%-ного раствора щелочи, свободной от аммиака, и включают плитку под колбой-парообразователем. В процессе отгонки слегка подогревают кьельдалевскую колбу для того, чтобы предупредить конденсацию в ней большого количества паров. Сильный нагрев нежелателен; нельзя допускать бурного кипения во избежание переброса щелочного раствора. Отгон прекращают через 30 мин., когда в колбе-приемнике соберется 60—70 мл отгона. Приемник отсоединяют, заменяя другим, и содержимое титруют 0,01N раствором щелочи из бюретки на 10 мл с делениями на 0,01 мл, имеющей тонкооттянутый конец. Титрование производят в присутствии смешанного индикатора при продувании воздухом, очищенным от углекислоты. Процентное содержание азота находят по формуле

$$\% \text{ N} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 0,014 \cdot 100}{a},$$

где

- v_1 — объем 0,01N раствора щелочи, пошедший на титрование контрольного опыта, мл;
- v_2 — объем 0,01N раствора щелочи, пошедший на титрование исследуемого раствора, мл;
- 0,014 — титр 0,01N раствора щелочи, выраженный в миллиграммах азота;
- a — навеска органических веществ, мг.

в. Вычисление процентного содержания кислорода

Вычисление содержания кислорода производят по разности $100 - (\% \text{ C} + \% \text{ N} + \% \text{ N})$. Ошибка определения лежит обычно в пределах 3,0%.

Р е а к т и в ы

1. Серная кислота, концентрирования (х. ч.).
 2. 0,01N раствор серной кислоты. Готовят разведением концентрированной кислоты.
 3. 40%-ный раствор едкого натра.
 4. 0,01N титрованный раствор едкого натра.
 5. Смешанный индикатор (4 мл 1%-ного водного раствора метиленового голубого и 100 мл насыщенного спиртового раствора метилового красного).
 6. 5%-ный раствор бертолетовой соли.
- Все реактивы должны быть свободны от аммиака.

А п п а р а т у р а

1. Прибор для перегонки аммиака (рис. 2).
2. Конические колбы с притертыми пробками емкостью 100—150 мл.

3. Парафинированная склянка емкостью 2 л.
4. Микробюретка на 10 мл с делениями на 0,01 мл.
5. Пипетка на 5 мл.
6. Капельница.
7. Кварцевые лодочки длиной 25 мм, шириной 5,5 мм и высотой 5 мм.
8. Колонка с аскаритом.
9. Аспиратор или груша с резиновой камерой для продувания воздуха.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

а. Для определения **бихроматной окисляемости** органических веществ кварцевую лодочку с навеской органических веществ 1,0—1,5 мг помещают в коническую колбу емкостью 200 мл и определяют окисляемость по принятой методике [8].

б. Для определения **перманганатной окисляемости** в кислой, щелочной и нейтральной среде кварцевую лодочку с навеской органических веществ 0,5—1,0 мг помещают в коническую колбу емкостью 200 мл. Туда же прибавляют 100 мл бидистиллированной воды и 5 мл 0,25N раствора едкого натра. Растворяют органические вещества при легком взбалтывании содержимого колбочки и, после растворения, нейтрализуют добавлением эквивалентного количества 0,25N раствора серной кислоты по заранее установленному соотношению объемов растворов NaOH и H_2SO_4 .

В полученных растворах определяют окисляемость по принятой методике в кислой [8], щелочной [9] и нейтральной [9] средах.

Результаты определения окисляемости органических веществ выражают в процентах от теоретической окисляемости, рассчитанной по данным элементарного анализа.

Пример расчета

Состав органических веществ, выделенных из природной воды (в %): С—55,1; Н—6,7; О—35,5; N—2,7 (в расчет окисляемости не принимается).

Навеска органических веществ, взятая для определения окисляемости, равна 975 мкг.

В составе навески имеется:

$$\begin{cases} 100 - 55,1 \\ 975 - C; C = 537 \text{ мкг, что соответствует } 1433 \text{ мкг О;} \\ 100 - 6,7 \\ 975 - H; H = 65,4 \text{ мкг, что соответствует } 523 \text{ мкг О;} \\ 100 - 35,5 \\ 975 - O; O = 346 \text{ мкг.} \end{cases}$$

Теоретическое количество кислорода, потребное на окисление органических веществ, составит:

$$1433 + 523 - 346 = 1610 \text{ мкг О.}$$

Бихроматная окисляемость органических веществ, полученная из опыта, равна 1439 мкг О, что составляет от теоретической 89,4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Дацко, И. А. Гончарова и Г. П. Проценко. К изучению органических веществ Волги, Дона и Азовского моря. Гидрохимические материалы, 1960 г., т. XXXI, стр. 108—112.
2. В. Г. Дацко и И. А. Гончарова. К изучению органических веществ Цимлянского водохранилища и Белого моря. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXII, стр. 128—130.
3. И. А. Гончарова и В. Г. Дацко. К вопросу о выделении органических веществ из природных вод и изучение их качественного состава. Гидрохимические материалы, т. XXXIII, стр. 166—171.
4. М. О. Коршун и Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., Госхимиздат, 1949 г.
5. М. О. Коршун и В. А. Климова. Скоростные методы микроэлементарного анализа, ЖАХ, 1947 г., т. 2, вып. 5, стр. 247—280.
6. В. А. Климова и М. О. Коршун. Новый сухой поглотитель для улавливания окислов азота при определении углерода и водорода в азотсодержащих органических соединениях. ЖАХ, 1951 г., т. 6, вып. 4, стр. 230—233.
7. Т. В. Дышко. Применение микрометода Кьельдаля к определению органического азота в природных водах. Гидрохимические материалы, 1953 г., т. XX, стр. 53—62.
8. О. А. Алейкин. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1954 г., стр. 79—85.
9. Б. А. Скопинцев. Перманганатный метод определения органического вещества в воде. Труды Гос. океанограф. ин-та, 1948 г., вып. 10 (22), стр. 130—135.

*И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская
и В. Г. Дацко*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Метод изотермической дистиляции [1, 2] применим для определения молекулярного веса органических веществ после выделения их из природной воды.

Он основан на осмотических свойствах растворов: если два раствора с различной молярной концентрацией поместить в замкнутое пространство, будет происходить изотермическая дистиляция растворителя от разбавленного раствора к концентрированному, пока оба не станут эквимольными.

Для определения молекулярного веса исследуемого органического вещества выбирают какой-либо органический растворитель, в котором исследуемое вещество легко растворяется. В качестве растворителя рекомендуется брать низкокипящие жидкости: ацетон, пиридин, хлороформ, метанол, изобутиловый спирт и др. Исходя из предполагаемого состава исследуемого органического вещества, готовят раствор приблизительной концентрации, в пределах 0,005—0,05 М.

В том же растворителе готовят стандартные растворы. В качестве стандартного вещества берут азобензол. Его молекулярный вес равен 182.

Для приготовления 0,1М стандартного раствора навеску азобензола 1,8200 г растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл; из этого раствора путем разбавления получают серию стандартных растворов с концентрациями: 0,075; 0,050; 0,030; 0,020; 0,010; 0,005; 0,0025; 0,001 М.

Определение сводится к следующему: капилляр длиной около 80 мм погружением в жидкость наполняют на $\frac{3}{4}$ его длины исследуемым раствором. Для летучих и подвижных жидкостей рекомендуется конец капилляра, опускаемый в жидкость, делать волосным. Противоположный конец капилляра запаивают на узком пламени горелки. По охлаждении капилляра раствор в нем переводят к запаянному концу осторожным постукиванием. Затем алмазным резцом срезают капилляр на 2—3 мм выше уровня жидкости в нем. Аналогично заполняют капилляр стандартным раствором.

Срезы в капиллярах должны быть сделаны строго перпендикулярно, чтобы они плотно прилегали встык друг к другу. Заполненные таким путем капилляры помещают в трубку (рис. 1).

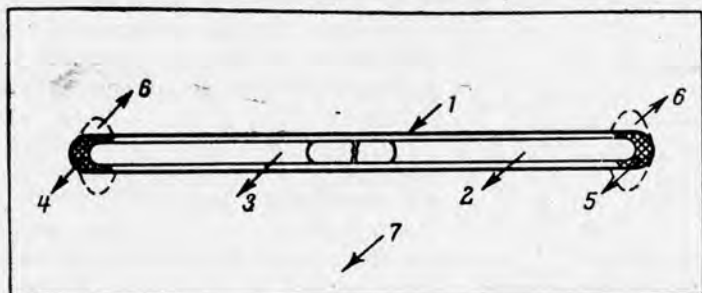


Рис. 1. Трубка с капиллярами (вид сверху).

1 — стеклянная трубка; 2, 3 — капилляры с растворами исследуемого вещества и стандартного; 4, 5 — стеклянная вата; 6 — пластилин или силикатный клей; 7 — предметное стекло.

Подбирается трубка такого диаметра, чтобы капилляры по возможности более плотно входили в нее. Один конец трубки запаивают и закладывают в него стеклянную вату, затем помещают капилляры встык друг к другу открытыми концами, и прижимают их

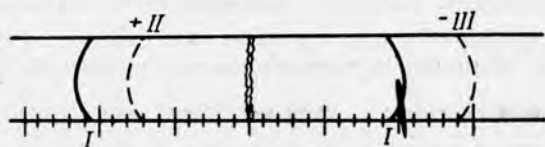


Рис. 2. Сдвиг менисков в капилляре.

I — начальное положение менисков в поляризационном микроскопе; +II — положительный сдвиг мениска; —III — отрицательный сдвиг мениска.

стеклянной ватой, после чего трубку запаивают с другого конца. Затем ее прикрепляют на предметное стекло пластилином, силикатным клеем, или лейкопластырем. На одно стекло помещают 3 трубки со стандартными растворами различной молярности.

Стандартные растворы подбирают так, чтобы молярная концентрация одного из них была больше, другая — меньше, а третья — приблизительно равна молярной концентрации исследуемого вещества. Например, для $\sim 0,02$ M исследуемого раствора берут 0,05; 0,025 и 0,01 M стандартные растворы.

Сразу делают отсчет положения менисков в поляризационном микроскопе. В качестве средней (нулевой) линии принимают линию стыка капилляров. Отсчет производят через каждые 24 часа в течение 5—6 дней. За это время устанавливается равновесие. Отсчеты производят всегда одинаково, замеряя расстояние от средней (нулевой) линии до верхнего или до нижнего края мениска.

В зависимости от отношения концентраций между растворами исследуемого вещества и азобензола (стандарта) будут наблюдаться большие или меньшие сдвиги менисков. Увеличение столба жидкости в капилляре считается положительным сдвигом, а уменьшение — отрицательным (рис. 2).

Молекулярный вес M рассчитывают по формуле

$$M = \frac{a}{c_{\text{станд}}},$$

Рис. 3. Кривая для нахождения $c_{\text{станд}}$.

где

a — навеска исследуемого органического вещества, г; $c_{\text{станд}}$ — концентрация стандартного раствора, найденная графически.

Для определения $c_{\text{станд}}$ графическим способом на оси абсцисс откладывают величину молярной концентрации стандартных растворов, на оси ординат — средний сдвиг менисков $\frac{\Delta_{\text{иссл}} - \Delta_{\text{станд}}}{2}$, где $\Delta_{\text{иссл}}$ — сдвиг мениска в капиллярах с исследуемым веществом, или разность между начальным и конечным отсчетом положения мениска от средней (нулевой) линии в единицах шкалы; $\Delta_{\text{станд}}$ — то же для стандарта; $\frac{\Delta_{\text{иссл}} - \Delta_{\text{станд}}}{2}$ — средний сдвиг менисков.

Искомая $c_{\text{станд}}$ равна величине молярной концентрации в точке пересечения кривой с осью абсцисс.

Точность метода составляет 5—7%.

Построение кривой (рис. 3) поясним примером. Исходные данные для построения кривой помещены в таблице.

Откладывая по оси абсцисс молярные концентрации стандартных растворов 0,001; 0,0025 и 0,005 и по оси ординат соответствующие им величины $\frac{\Delta_{\text{иссл}} - \Delta_{\text{станд}}}{2}$, находим $c_{\text{станд}}$ для вычисления молекулярного веса, равную 0,0028 M .



Нахождение величины $\frac{\Delta_{\text{иссл}} - \Delta_{\text{станд}}}{2}$

Пары капилляров в трубке	Раствор	Молярность раствора, М	Начальное положение менисков, ед. шкалы	Конечное положение менисков, ед. шкалы	Δ	$\frac{\Delta_{\text{иссл}} - \Delta_{\text{станд}}}{2}$
1-я	Исследуемый . . .	$\sim 0,002$	85	97	-12	$\frac{-12-16}{2} = -14$
	Стандартный . . .	0,001	97	81	+16	
2-я	Исследуемый . . .	$\sim 0,002$	88	90	-2	$\frac{-2-2}{2} = -2$
	Стандартный . . .	0,0025	111	109	+2	
3-я	Исследуемый . . .	$\sim 0,002$	80	68	+12	$\frac{12-(-20)}{2} = 16$
	Стандартный . . .	0,005	90	110	-20	

* После установления равновесия.

$$M = \frac{1}{0,0028} = 357.$$

Р е а к т и в ы

1. Азобензол (х. ч.).
2. Изобутиловый спирт, очищенный перегонкой.

А п п а р а т у р а, м а т е р и а л ы и п о с у д а

1. Поляризационный микроскоп.
2. Стеклянная пластинка длиной 120 мм, шириной 40 мм.
3. Стеклянная трубка с внутренним диаметром 1—1,5 мм.
4. Стеклянная трубка с внутренним диаметром 3—3,5 мм.
5. Мягкая стеклянная вата.
6. Пластин.
7. Мерные колбы емкостью 100 и 25 мл.
8. Пипетка емкостью 1 мл с делениями на 0,1 мл.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Нидерль и В. Нидерль. Микрометоды количественного органического анализа (перевод под ред. М. О. Коршун). М.—Л., Госхимиздат, 1949 г., стр. 218—225.
2. К. В. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии, часть 3. Методы анализа. М., ИЛ, 1951 г., стр. 139—141.

А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Предлагаемый метод предназначен для определения гуминовых кислот в поверхностных и подземных водах со сравнительно невысокой минерализацией (примерно до 2—3 г/л).

В отличие от многих соединений, определяемых количественно с помощью спектрофотометрических методов, растворы гуминовых кислот не имеют максимумов поглощения ни в видимой, ни в ультрафиолетовой областях спектра (220—1100 мкм) [1].

Тем не менее между концентрацией гуминовых кислот в растворе и экстинкцией последнего существует довольно четко выраженная пропорциональная зависимость (т. е. в определенных пределах концентраций щелочные растворы гуминовых кислот подчиняются закону Ламберта — Бера). Кроме того, интересно отметить, что абсорбционные кривые растворов гуминовых кислот, выделенных из различных природных вод, имеют весьма сходный характер [1]. Это позволит использовать спектрофотометрический метод для определения гуминовых кислот в природных водах.

Описанный ниже метод благодаря использованию более коротких длин волн (340 и 440 мкм) для измерения оптической плотности растворов значительно более чувствителен, чем метод, предложенный Вельте [2, 3] для определения гуминовых кислот в почвах.

Чувствительность спектрофотометрического метода составляет 10 мкг гуминовых кислот в пробе. Погрешность определения обычно не превышает 10%.

Ход определения

1 л исследуемой воды выпаривают досуха, и образующийся при этом сухой осадок переносят в колбочку емкостью 50 мл, приливают 10 мл 0,1 N раствора пиродифосфата натрия и извлекают гуминовые кислоты встряхиванием смеси в течение 15 мин. Затем содержимое колбочки переносят в центрифужную пробирку, центрифугируют и отделяют раствор с извлеченными гуминовыми кислотами. Раствор подкисляют концентрированной соляной кис-

лотой (5—6 капель) до pH1 и оставляют на сутки. Выпавшие в течение этого времени гуминовые кислоты отделяют центрифугированием, промывают их 0,1 *N* раствором соляной кислоты (к осадку гуминовых кислот приливают 5 мл раствора соляной кислоты, взбалтывают и центрифугируют).

Затем гуминовые кислоты растворяют в 0,5%-ном растворе едкого натра и измеряют оптическую плотность этого раствора на спектрофотометре СФ-4 при 340 и 440 мкм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Содержание гуминовых кислот рассчитывают по формуле:

$$C = 62,6 (E_3 - E_4) \cdot v,$$

где *C* — содержание гуминовых кислот, выраженное в миллиграммах органического углерода на 1 л;

*E*₃ и *E*₄ — экстинкции раствора гуминовых кислот, измеренные соответственно при 340 и 440 мкм.

v — объем раствора гуминовых кислот в 0,5%-ном растворе NaOH, мл.

Р е а к т и в ы

1. 0,1 *N* раствор пирофосфата натрия. 1,12 г пирофосфата натрия растворяют в 100 мл воды.
2. Концентрированная соляная кислота.
3. 0,1 *N* раствор соляной кислоты.

П о с у д а и а п п а р а т у р а

1. Колбочки емкостью 50 мл.
2. Центрифужные пробирки.
3. Центрифуга.
4. Спектрофотометр СФ-4.

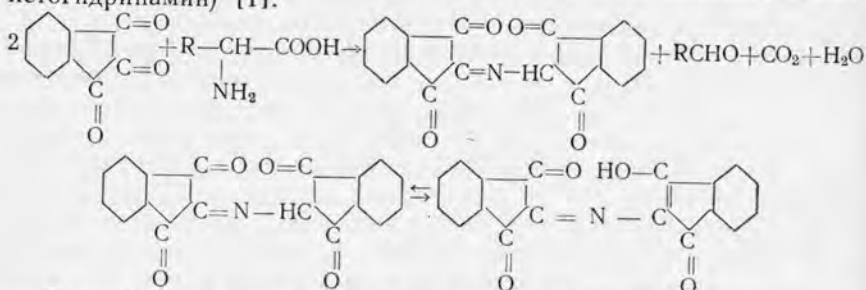
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко. Определение микрограммовых количеств гуминовых кислот в природных водах. Гидрохимические материалы, т. XXXV (в печати).
2. E. Welte. Neuere Ergebnisse der Humusforschung. Angew. Chemie, 1955, Bd. 67, Nr 5, SS. 153—155.
3. E. Welte. Zur Konzentrationsmessung von Huminsäuren. Z. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde, 1956, Bd. 74, Nr 3, SS. 219—227.

А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ПРЕСНЫХ ВОДАХ И ГИДРОЛИЗАТАХ

Предлагаемый метод основан на чувствительной реакции α -аминокислот с нингидрином, в результате которой образуется окрашенное в сине-фиолетовый цвет соединение (дикетогидриндилидендикетогидринамин) [1]:



Однако вследствие весьма низких концентраций аминокислот в природных водах использование этой реакции возможно лишь после предварительного их концентрирования, которое производят на сильноокислых катионитах. При этом удается одновременно отделять аминокислоты от мешающих определению неорганических ионов.

Нингидриновую реакцию проводят в смеси исследуемого водного раствора с бутиловым спиртом. Необходимость добавления к реакционной смеси бутилового спирта вызвана тем, что в спиртовом растворе окрашенный продукт реакции значительно более устойчив, чем в водном. Благодаря этому становится возможным проведение реакции со значительным избытком нингидрина, в то время как в водном растворе последний быстро разрушает окрашенное соединение.

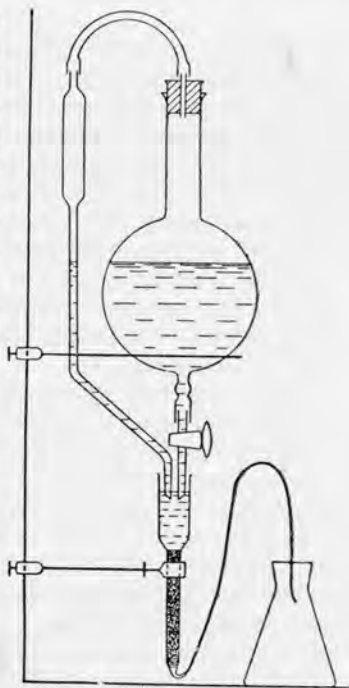
Кроме того, с помощью бутилового спирта оказывается возможным отделять продукт от посторонних окрашенных органических веществ воды (гуминовых кислот и т. п.). Последнее обстоятельство особенно важно, так как именно эти окрашенные гуминовые вещества не позволяют использовать нингидриновую реакцию в

распространенных вариантах методов бумажной хроматографии [2—3] для определения аминокислот в природных водах.

Чувствительность метода составляет 1,5—2 мкг аминного азота в пробе. Точность определения 10—15%.

Ход определения

а. Природные воды. 1 л исследуемой воды пропускают через хроматографическую колонку (рисунок) с катионитом КУ-2 в Н-форме со скоростью 10—12 капель в 1 мин. Затем аминокислоты снимают 80 мл 2N раствора аммиака (5—6 капель в 1 мин.); элюат выпаривают до суха в фарфоровой чашке емкостью 20 мл на водяной бане. Полученный осадок 2 мл дистиллированной воды (в 3—4 приема) переносят в реакционную колбочку емкостью 50 мл с притертой пробкой, добавляют 1 мл нингидринового реактива, 1—2 капли насыщенного раствора хлорида кадмия и 5 мл бутилового спирта. Стекланную пробку колбочки закрепляют слабыми резиновыми кольцами и помещают точно на 15 мин. в кипящую воду. После охлаждения смесь переносят в градуированную центрифужную пробирку, в которую налит 1 мл раствора сегнетовой соли; спиртовый слой доводят до 6 мл, содержащее пробирку встряхивают (при этом кадмиевый комплекс разрушается и красная окраска спиртового раствора переходит в сине-фиолетовую) и центрифугируют. Из спиртового слоя отбирают 5 мл, смешивают их с 0,3 мл бутилового или изобутилового спирта (для разрушения тонкой водной эмульсии в спиртовом растворе) и фотометрируют на спектрофотометре СФ-4 при длине волны, равной 435 мик или на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с красным светофильтром.



Хроматографическая колонка.

Содержание аминокислот в пересчете на аминный азот находят по калибровочной кривой, полученной фотометрированием стандартных растворов гликоколя, обработанных аналогичным образом. Линейная зависимость между концентрацией аминокислот и опти-

ческой плотностью спиртового раствора сохраняется в пределах 0—30 мкг аминокислотного азота в пробе.

6. Гидролизаты. При определении содержания аминокислот в гидролизатах органического вещества природных вод исследуемую пробу (0,25—0,5 л) выпаривают досуха на водяной бане, и сухой остаток переносят в 10 мл 6 N соляной кислоты в ампулу емкостью 15 мл. Ампулу запаивают и помещают на 24 часа в кипящую воду. После проведения гидролиза содержимое переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл дистиллированной воды и определяют аминокислоты описанным выше способом.

Р е а к т и в ы

1. Катионит КУ-2. Катионит измельчают в фарфоровой ступке, отбирают фракцию с диаметром 0,25—0,5 мм просеиванием на сите. Многократным взбалтыванием с дистиллированной водой и декантацией удаляют приставшие более мелкие частицы ионита и, загрузив в колонку, «тренируют» последовательным пропусканием: 100 мл 2 N раствора аммиака; 0,5 л воды; 100 мл 1 N раствора соляной кислоты; 0,5 л воды. Эту операцию повторяют 5—6 раз.

2. 1 N раствор соляной кислоты.

3. 2 N раствор аммиака.

4. Нингидриновый реактив. Растворяют 75 мг CdCl_2 в 6 мл воды, добавляют 0,3 мл ледяной уксусной кислоты, 2 г нингидрина и 100 мл ацетона [4].

5. 6 N раствор соляной кислоты.

6. Насыщенный водный раствор хлорида кадмия.

7. Бутиловый или изобутиловый спирт.

8. Раствор сегнетовой соли (25 г соли растворяют в 100 мл воды).

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Хроматографическая колонка (длина 20 см, диаметр 1 см). Удобная для использования автоматически действующая колонка изображена на рисунке.

2. Спектрофотометр СФ-4 или фотоэлектроколориметр ФЭК-М.

3. Колбочки емкостью 50 мл с притертыми пробками.

Л И Т Е Р А Т У Р А

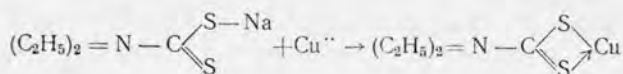
1. С. Аронов. Изотопные методы в биохимии. М., ИЛ, 1959 г.
2. Р. Блок, Р. Лестранж и Г. Цвейг. Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1954 г.
3. Т. С. Пасхина. Успехи в распределительной хроматографии на бумаге аминокислот и пептидов. Труды Комиссии по аналит. химии, 1955 г., т. VI (IX), стр. 389—417.
4. J. Barrolier. Ein Ninhydrin reagent für quantitative Aminosäurebestimmungen auf Papierchromatogrammen. Naturwissenschaften, 1955, Bd. 42, Nr 14, SS. 416—419.

А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ В ПРЕСНЫХ ВОДАХ

Метод основан на известной реакции восстановления двухвалентной меди сахарами в щелочной среде. Количество образующейся закиси меди при определении малых количеств сахаров учитывают обычно трилонометрическим титрованием избытка двухвалентной меди [1, 2]. Минимальное содержание сахаров, определяемое объемными методами, составляет около 100 мкг в пробе [3].

Чувствительность метода можно значительно повысить, если после проведения реакции закиси меди отделить от избытка щелочного медного реактива и окислить ее вновь до двухвалентной. В этом случае становится возможным использовать весьма чувствительную реакцию на ион Cu^{++} с диэтилдитиокарбаматом натрия:



В описываемой ниже методике фотометрирование диэтилдитиокарбамата меди производят в смеси изобутилового спирта с четыреххлористым углеродом.

Как известно, степень окисления сахаров двухвалентной медью в щелочной среде может быть различной, в зависимости от условий проведения реакции. Поэтому методы количественного определения сахаров, основанные на этой реакции, предусматривают сравнение количеств закиси меди, образующихся при обработке исследуемых и стандартных растворов в строго одинаковых условиях.

Так как на реакцию оказывают влияние различные минеральные примеси [4], подготовка проб природных вод должна включать в себя удаление минеральных веществ с помощью ионитов.

Минимальное определяемое описанным методом содержание сахаров составляет около 5 мкг в пробе. Точность определения составляет 15—20%.

Ход определения

100 мл исследуемой воды пропускают через хроматографические колонки с ионитами КУ-2 и АН-22 со скоростью 10—12 капель в 1 мин. Отбросив первые 50 мл фильтрата, отбирают для определения следующие 30 мл и, выпарив их досуха на водяной бане, переносят сухой остаток в центрифужную пробирку 1 мл дистиллированной воды и 1 мл щелочного медного реактива. Реакцию восстановления двухвалентной меди сахарами проводят при нагревании смеси в кипящей воде в течение точно 5 мин., после чего содержимое пробирок быстро охлаждают холодной водой. В пробирку приливают до 10 мл бидистиллята, центрифугируют раствор, сливают, прибавляют новую порцию бидистиллята (10 мл) и снова центрифугируют. Эту операцию повторяют трижды. Удалив последнюю порцию промывной воды, окисляют закись меди смесью соляной и азотной концентрированных кислот (2 капли HCl и 1 капля HNO_3). Содержимое пробирки выпаривают почти досуха (остатки хлора удаляют током воздуха) и переносят в делительную воронку 5 мл дистиллированной воды, очищенной от следов ионов меди катионированием. В воронку приливают 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 мл смеси четыреххлористого углерода с изобутиловым спиртом. Смесь встряхивают в течение 2 мин. и после расслоения отделяют слой органического растворителя. Тонкую водную эмульсию в нем разрушают прибавлением 0,5 мл изобутилового спирта, после чего измеряют оптическую плотность раствора при длине волны, равной 433 мкм.

Количество сахаров определяют по калибровочной кривой, построенной по результатам измерения экстинкции аналогичным способом обработанных стандартных растворов сахара (например, глюкозы).

Линейная зависимость экстинкции растворов диэтилдитиокарбамата меди (в смеси бутилового или изобутилового спирта с четыреххлористым углеродом) от содержания восстанавливающих сахаров в пробе сохраняется в пределах 0—30 мкг.

Реактивы

1. Катионит КУ-2. Фракцию катионита с размерами частиц 0,25—0,5 мм взбалтывают несколько раз с дистиллированной водой и отделяют от более мелких частиц декантацией. Затем 5—6 раз сбрасывают загруженный в колонки катионит последовательно 1 *N* раствором соляной кислоты, дистиллированной водой и 2 *N* раствором аммиака; переводя смолу в водородную форму (промывая 1 *N* HCl), отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой.

2. Анионит АН-22. Выделив описанным выше способом фракцию анионита (диаметр 0,25—0,5 мм), «тренируют» последовательным пропусканием через него: 100 мл 1 *N* раствора едкого натра,

0,5 л дистиллированной воды и 100 мл 1 N раствора соляной кислоты. Эту операцию повторяют 5—6 раз. Затем переводят аннионит в гидроксильную форму (1 N NaOH) и отмывают от избытка щелочи дистиллированной водой.

3. Щелочной медный реактив. Реактив готовят из двух растворов:

а. 12,5 г безводного карбоната натрия и 12,5 г сегнетовой соли растворяют в 300 мл дистиллированной воды, содержащей 20 мл 1 N раствора едкого натра;

б. 3 г медного купороса растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

Перед определением раствор «б» вливают в раствор «а», и объем смеси доводят водой до 500 мл.

Все компоненты реактива не должны содержать примесей органических веществ, способных восстанавливать двухвалентную медь в щелочной среде. Пригодность реактива устанавливают проведением холостого опыта. Реактив желательно готовить ежедневно.

4. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия. 1 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 20 мл дистиллированной воды. Раствор помещают в делительную воронку емкостью 50—100 мл, приливают 5—6 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют примеси тяжелых металлов. Очищенный таким образом раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр.

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия неустойчив, поэтому его следует готовить перед определением.

5. Смесь четыреххлористого углерода и изобутилового спирта для экстракции. Смесь состоит из двух объемов четыреххлористого углерода и одного объема изобутилового спирта.

6. Изобутиловой спирт.

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Хроматографические колонки диаметром 1 см и длиной 20 см. Колонка с приспособлением для автоматической подачи раствора изображена на рисунке (см. стр. 105).

2. Центрифуга.

3. Спектрофотометр СФ-4.

4. Делительные воронки емкостью 100 мл.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. П р ш и б и л. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960 г.
2. H. W. S t r e e t. Determination of Glucose in biological fluids with Ethylenediaminetetraacetic acid. Analyst, 1958, vol. 83, No 922, pp. 628—634.
3. С. А р о н о в. Изотопные методы в биохимии. М., ИЛ, 1959 г.
4. T. A. K i l r o e - S m i t h, J. F. d e G i e r. Effect of cations on reducing-sugar determination with Shaffer and Hartmann or Somogyi reagents. Analyst, 1955, vol. 80, pp. 627—629.

А. Д. Семенов, И. М. Семенова и В. Г. Дацко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

При гидрохимических исследованиях для определения фосфатов обычно используют весьма простой, чувствительный и довольно точный метод Дениже — Аткинса. Однако в ряде случаев применение этого метода может приводить к значительным погрешностям, а иногда оказывается вообще невозможным. Так, при определении фосфатов в водах с высокой минерализацией интенсивность окраски колориметрируемого раствора значительно отличается от стандартных растворов, содержащих то же количество фосфора, причем влияние различных ионов неодинаково [1, 2]. Сильно искажает результаты определений присутствие в исследуемых водах ионов некоторых тяжелых металлов, например Fe^{++} , Cu^{++} и др. [2, 3]. Существенно изменяют как интенсивность, так и оттенок колориметрируемых растворов окрашенные органические вещества (гуминовые кислоты, фульвокислоты).

Влияния перечисленных веществ на определение фосфатов в природных водах можно в значительной степени избежать путем извлечения фосфатов в виде фосфорномолибденовой гетерополи-кислоты органическими растворителями. Одним из таких растворителей, достаточно эффективным и доступным, является бутиловый спирт (нормальный или изо-).

Предлагаемый метод основан на экстракции фосфорномолибденовой гетерополи-кислоты бутиловым спиртом, восстановлении ее в спиртовом растворе хлоридом двухвалентного олова и фотометрировании образующегося при этом окрашенного в синий цвет соединения. Чувствительность описанного ниже метода составляет $0,5 \text{ мкг Р}$ в пробе. Точность, в зависимости от концентрации фосфора и мешающих определению веществ, колеблется обычно в пределах 5—15%.

Ход определения

К 100 мл исследуемого раствора, помещенным в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 2 мл сульфомолибденового реактива, раствор перемешивают и спустя 5 мин. приливают 25 мл бутилового спирта. Смесь энергично встряхивают в течение 1 мин. и оставляют до полного разделения слоев. Затем отделяют спир-

товый слой и доводят его бутиловым спиртом до 25 мл. К спиртовому раствору фосфорномолибденовой гетерополиокислоты прибавляют 5 капель раствора хлористого олова, осторожно перемешивают. Спустя 5 мин. отбирают 20 мл, приливают 5 мл бутилового спирта (для разрушения тонкой водной эмульсии, образующейся после прибавления раствора хлористого олова) и фотометрируют окрашенный спиртовой раствор фосфорномолибденового восстановленного комплекса на спектрофотометре при 620 или 720 мкм в кювете с толщиной слоя 50 мм. Измерения оптической плотности на фотоэлектроколориметре производят с красным светофильтром.

Содержание фосфатов определяют по калибровочной кривой, построенной по обработанным аналогичным образом стандартным растворам.

При определении фосфатов в водах, содержащих значительные количества окрашенных органических веществ (гуминовых кислот, фульвокислот), необходимо их предварительное удаление. В этом случае к 100 мл исследуемой воды прибавляют 2—3 капли раствора серной кислоты (1 : 1) и 25 мл бутилового спирта; смесь встряхивают в течение 1 мин., удаляют спиртовой слой вместе с извлеченными окрашенными органическими кислотами, и в водном растворе определяют фосфаты описанным выше способом.

Р е а к т и в ы

1. Сульфомолибденовый реактив. 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды и прибавляют 300 мл раствора серной кислоты (1 : 1). Раствор годен в течение 2—3 недель.

2. Раствор хлористого олова. 40 мг тонкой оловянной стружки растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты (сначала без нагревания, а затем при нагревании) и доводят объем раствора дистиллированной водой до 10 мл.

3. Бутиловый или изобутиловый спирт. Спирт можно использовать марки «чистый». Желательно перегнать.

4. Раствор серной кислоты (1 : 1 по объему).

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Спектрофотометр СФ-4 или фотоэлектроколориметр.

2. Делительные воронки емкостью 250 мл.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Гусев. Колориметрическое определение фосфатов по голубому восстановленному фосфорномолибденовому комплексу. Гидрохимические материалы, 1950 г., т. XVII, стр. 3—19.
2. E. T. Guo a. g. a. M. e. y. e. r. Improvements in the Deniges colorimetric method for phosphorus. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1929, vol. 1, No 3, pp. 136—139.
3. H. W. H. a. r. v. e. y. Mikrodetermination of phosphorus in biological material. Analyst, 1953, vol. 78, No 923, pp. 110—114.

В. Г. Дацко и А. Д. Семенов

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА

При определении общего содержания фосфора в природных водах наиболее продолжительной операцией является сожжение органических веществ пробы серной кислотой. Время сожжения колеблется обычно от нескольких часов до нескольких десятков часов, что не только делает определение фосфора одним из самых продолжительных при анализе природных вод, но и увеличивает вероятность частичной его потери при сожжении. Для ускорения сожжения рядом исследователей было предложено применение различных веществ — катализаторов и окислителей, таких как азотная кислота, перекись водорода, хлорная кислота и других, а также комбинации этих веществ [1—4].

Весьма эффективно для этой цели использование в качестве окислителя хлората калия, в присутствии которого сожжение органических веществ, растворенных в воде, происходит за 1—1½ часа, в том числе в пробах, сожжение которых без окислителя длится более 100 час. Устранение же влияния избытка окислителя на определение фосфора в данном случае не представляет затруднений, так как количество хлората калия, необходимое для сожжения, сравнительно невелико (1 мл 5%-ного раствора). Восстановление избытка хлората калия производят с сульфитом натрия, а избыток последнего удаляют нагреванием раствора.

При определении общего содержания фосфора необходимо иметь в виду, что на интенсивность окраски фосфорномолибденового восстановленного комплекса оказывает влияние сульфат аммония. Концентрация сульфата аммония, образующегося в результате прибавления серной кислоты для сожжения органического вещества и последующей нейтрализации ее раствором аммиака, достигает 50‰.

Этого влияния можно избежать, применяя экстракцию фосфора в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты бутиловым спиртом. Описанным ниже способом можно определять 5—50 мкг Р в пробе. Погрешность определения составляет в среднем 10%. На результаты определения минерализация воды практически не оказывает влияния.

Ход определения

При анализе пресных вод к 100 мл исследуемой воды, помещенной в колбу Кьельдаля, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84) и 1 мл 5%-ного раствора хлората калия. Пробу выпаривают до появления паров SO_3 , после чего колбу закрывают пробкой-холодильником и продолжают нагревать еще 1—1,5 часа. Затем в колбу добавляют 40—50 мл дистиллированной воды, приблизительно 100 мг сульфита натрия для восстановления избытка окислителя, и содержимое колбы нагревают 30—40 мин. Пробу нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака по α -динитрофенолу, приливают 2—3 капли раствора серной кислоты (1 : 1) и доводят объем до 100 мл.

При анализе морских или других высокоминерализованных вод, содержащих большое количество хлоридов, раствор хлората калия приливают спустя 15—20 мин. после появления паров SO_3 (в противном случае хлорат расходуется на окисление хлоридов). После сжигания нейтрализованную пробу (100 мл) помещают в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 2 мл сульфомолибденового реактива и экстрагируют фосфор в виде фосфорно-молибденовой гетерополикислоты бутиловым или изобутиловым спиртом. Затем спиртовой слой отделяют, восстанавливают гетерополикислоту непосредственно в спиртовом растворе свежеприготовленным раствором хлористого олова и измеряют его оптическую плотность. Стандартные растворы обрабатывают так же, как и нейтрализованные после сжигания пробы (подробно определение фосфора путем экстракции фосфорномолибденовой гетерополикислоты бутиловыми спиртами см. на стр. 110 настоящего сборника).

Р е а к т и в ы

1. Концентрированная серная кислота (х. ч.).
2. 5%-ный раствор хлората калия.
3. 25%-ный раствор аммиака.
4. 1%-ный раствор α -динитрофенола.
5. Сульфит натрия.
6. Сульфомолибденовый реактив—раствор молибденовокислого аммония в 50%-ном растворе серной кислоты. 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды и добавляют 300 мл разбавленной (в два раза по объему) серной кислоты.
7. Раствор хлористого олова. 40 мг металлического олова в виде тонких стружек растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты, и раствор доводят дистиллированной водой до 10 мл.
8. Бутиловый или изобутиловый спирт желательно использовать перегнанный, однако нет необходимости отгонять строго

определенную фракцию спирта. Достаточно при перегонке отбрасывать первую $1/_{10}$ и последнюю $1/_{5}$ части исходного объема.

9. Стандартный раствор KN_2PO_4 . 4,393 г однозамещенного фосфата калия (х. ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор содержит 1 мг Р/мл. Рабочий раствор приготавливают разбавлением основного раствора в 10 раз. 1 мл рабочего раствора содержит 10 мкг Р/мл.

Посуда и аппаратура

1. Колбы Кьельдаля емкостью 150 мл с пробками-холодильниками.
2. Воронки делительные емкостью 250 мл.
3. Фотоэлектроколориметр (ФЭК-М, ФЭКН-57 или др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Бруевич и А. А. Костромина. Определение органического и минерального фосфора в природных водах. ЖПХ, 1938 г., т. 11, № 4, стр. 682—690.
2. П. И. Садовский. Ускоренный метод сожжения органических веществ. Зав. лаб., 1939 г., № 10, стр. 1184—1189.
3. A. L. Hansen, R. J. Robertson. The determination of organic phosphorus in sea water with perchloric acid oxidation. J. Marine Res., 1953, vol. 12, No 1, pp. 31—42.
4. W. R. Simmons, J. H. Robertson. Spectrophotometric determination of phosphorus in organic phosphates. Analyt. Chem., 1950, vol. 22, No 9, pp. 1177—1178.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Среди существующих методов определения микрограммовых количеств органического углерода, благодаря своей простоте и доступности реактивов, заслуживает внимания метод, основанный на окислении органического вещества в расплавленном нитрате калия [1]. При температуре 400—420° С расплавленный нитрат калия окисляет органическое вещество до двуокиси углерода, поглощаемой затем баритом, избыток которого титруют соляной кислотой.

Существенным достоинством метода является возможность определять углерод как в пресных, так и в минерализованных водах без предварительного удаления хлоридов. Из недостатков метода следует отметить необходимость весьма тщательного контроля температуры во время сжигания, так как даже небольшой перегрев приводит к выделению значительных количеств окислов азота, не удерживаемых полностью в поглотителе с раствором иодида калия. Поэтому часть окислов азота проникает в сосуды для титрования и искажает результаты определения.

Чтобы избежать связанных с этим ошибок, в предлагаемой модификации метода в схему прибора введены дополнительные поглотители с раствором бихромата калия или натрия в концентрированной серной кислоте и с концентрированной серной кислотой, в которых окислы азота задерживаются практически полностью. Для повышения точности определения использованы более слабые растворы барита и соляной кислоты.

Ход определения

В фарфоровую чашку помещают пробу исследуемой воды, содержащую 50—150 мкг углерода, и приливают 1—2 капли соляной кислоты (1 : 1) для разрушения карбонатов. При анализе проб пресных вод добавляют 0,3—0,5 г прокаленной «морской соли». Пробу выпаривают на водяной бане и затем сушат и хранят в сушильном шкафу при температуре 60—70° С. Высушенную пробу

соскабливают со стенок чашки, смешивают с 150—200 мг калийной селитры, растирают в чашке пестиком и переносят в пробирку для сжигания. В чашку всыпают еще 150—200 мг селитры, снова растирают и переносят в ту же пробирку. Этим достигается практически полное перенесение пробы. Схема прибора для определения органического углерода изображена на рисунке. Пробу, смешанную с селитрой и помещенную в пробирку из тугоплавкого стекла 1,

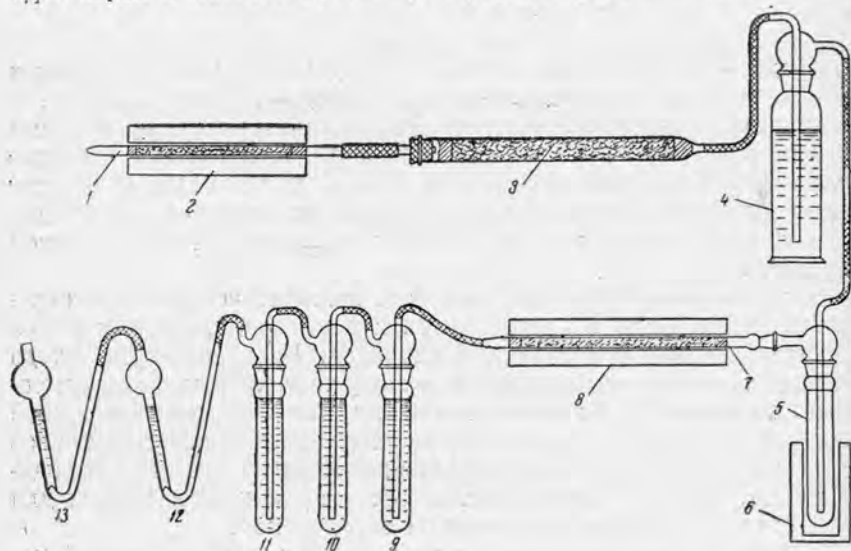


Схема прибора для определения органического углерода

1, 7 — окислительные трубки с окисью меди; 2, 8 — трубчатые печи; 3 — трубка с аскаритом; 4 — склянка с насыщенным раствором барита; 5 — пробирка для сжигания; 6 — печь; 9 — пробирка с 1%-ным раствором бихромата натрия в концентрированной серной кислоте; 10 — пробирка с концентрированной серной кислотой, 11 — пробирка с раствором, содержащим 10% иодистого калия и 0,5% крахмала; 12, 13 — сосуды для титрования.

нагревают печь 6, имеющей форму стакана. Образующаяся углекислота вместе с сопутствующими газами (в том числе с продуктами неполного сгорания органического вещества) поступает через трубку с окисью меди 7 в сосуды для поглощения 9, 10, 11, где углекислота очищается от мешающих определению газов (окислы азота и хлор). Затем углекислота поглощается в сосудах 12 и 13 с раствором барита. Трубка 1 с окисью меди, подогреваемая печью 2, трубка 3, наполненная аскаритом, и склянка 4 с насыщенным раствором барита служат для очистки воздуха, пропускаемого через прибор, от углекислоты и газообразных органических веществ.

Температуру печей регулируют лабораторными трансформаторами (контролируют температуру с помощью градуированной термопары). Пробирку присоединяют к прибору и в течение 15—20 мин. пропускают через него воздух, очищенный от органических веществ и двуокиси углерода. Затем в сосуды для титрования приливают по 1,00 или по 1,50 мл 0,05 *N* раствора барита и производят сожжение. Температуру в пробирке для сожжения поддерживают в пределах 400—425° С, в окислительных трубках с окисью меди — в пределах 400—450° С. Сожжение проводят в течение 30 мин. После сожжения через прибор еще 10—12 мин. пропускают воздух и, не прекращая тока его, оттитровывают избыток барита 0,02 *N* раствором соляной кислоты по фенолфталеину.

Аналогичным образом проводят ежедневно перед сожжением исследуемых проб холостой опыт, который одновременно является критерием для оценки готовности прибора к работе.

Содержание углерода (в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{N(a-b) \cdot 6 \cdot 1000}{v},$$

где

- N* — нормальность раствора соляной кислоты;
- a* — объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование барита при холостой работе, мл;
- b* — объем раствора кислоты, пошедший на титрование барита после сожжения пробы, мл;
- v* — объем пробы, мл.

Р е а к т и в ы

1. 0,02 *N* раствор соляной кислоты.
2. 0,05 *N* раствор барита.
3. «Морская соль». Выпаривают морскую воду и прокаливают осадок до полного удаления органического вещества. Для ускорения сожжения добавляют немного калийной селитры (1 г на 100 г высушенной соли).
4. 0,1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Дацко и В. Е. Дацко. Метод для определения органического углерода в природных водах. Докл. АН СССР, 1950 г., т. LXXIII, № 2, стр. 337—339.

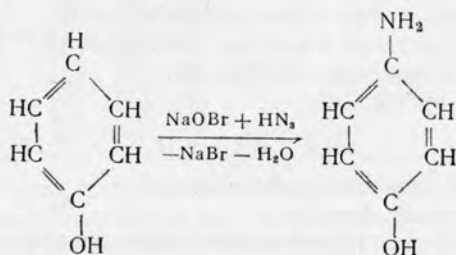
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА В БЕСЦВЕТНЫХ И ПРОЗРАЧНЫХ ВОДАХ

Метод предназначен для колориметрического определения аммонийного азота в природных водах, имеющих высокую прозрачность (по стандартному шрифту 30 см) и небольшую цветность (до 20° по стандартной платиновокобальтовой шкале [1]).

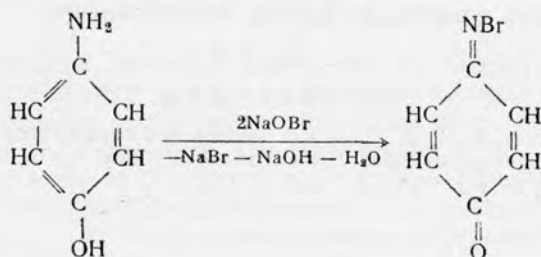
Количественное определение аммонийного азота основано на его способности под действием сильного окислителя — гипобромита натрия — образовывать со щелочным раствором фенола окрашенное в голубой цвет соединение — индофенол [2]; интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации аммония.

Реакция проходит в три стадии [2]:

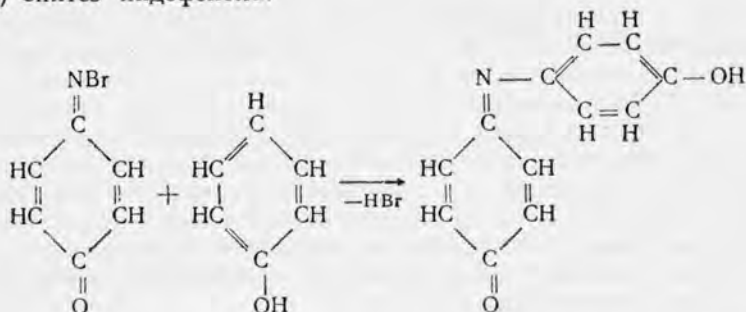
1) образование *n*-аминофенола:



2) образование хинонброамина:



3) синтез индофенола:



При этом методе определяется не только NH_4^+ , но и азот некоторых однозамещенных аминов, находящихся в воде [2].

Определение аммонийного азота нужно производить в изолированном помещении. Если этого сделать нельзя, то во время определения аммонийного азота необходимо соблюдать большую осторожность, чтобы не вводить его в раствор извне, так как в воздухе лаборатории почти всегда присутствуют следы NH_3 , на лабораторной посуде имеется налет NH_4Cl и т. д.

При содержании аммонийного азота свыше 5 мг/л получающаяся при фенолят-гипобромитной реакции интенсивная окраска затрудняет колориметрирование. В этом случае анализируемая вода должна быть предварительно разбавлена безаммиачной водой.

Определению NH_4^+ в природных водах мешают повышенные содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} (помутнение растворов при прибавлении реактивов). Для предотвращения этого прибавляют сегнетовую соль. Однако следует иметь в виду, что большие количества сегнетовой соли понижают чувствительность метода.

Фенолят-гипобромитная реакция заканчивается через 50 мин. после прибавления всех реактивов. Максимальная интенсивность окраски раствора индофенолового красителя устойчива при температуре 20—25° С в течение 3 час. [3].

Если величина цветности исследуемой воды превышает 20°, то перед определением аммонийного азота необходимо устранить цветность воды [4].

Чувствительность индофенолового метода определения NH_4^+ составляет 0,01 мг азота в 1 л. Точность определения в интервале концентраций 0,01—0,10 мг NH_4^+ /л: при помощи цилиндров — около 15%; при помощи фотоэлектроколориметра (красный светофильтр $\lambda \sim 620$ мкм) — около 10%. При большем содержании NH_4^+ точность определения повышается и при 1 мг NH_4^+ /л она составляет 5%.

Ход определения

Если в исследуемой воде содержание аммония неизвестно, то предварительно делают полуколичественное определение. Для этого к 100 мл испытуемой воды прибавляют 2,0 мл щелочного раствора фенола и 15,0 мл раствора гипобромита натрия. Через 30 мин. определяют по интенсивности образовавшейся окраски примерное содержание аммония. Помутнение растворов полуколичественному определению не мешает; в зависимости от степени помутнения пробы используют раствор сегнетовой соли нужной концентрации.

Количественное определение аммонийного азота можно проводить в пробах воды объемом 50 или 100 мл, соответственно изменяя количества применяемых реактивов.

100 мл исследуемой воды помещают в колбу и добавляют 5 мл 30%-ного или 10 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли, учитывая интенсивность помутнения при полуколичественном определении. Затем прибавляют 2,0 мл раствора фенолята натрия, 15,0 мл раствора гипобромита натрия и осторожно перемешивают. Точно таким же образом проводят обработку серии стандартных растворов хлористого аммония и холостого опыта.

Через 40—50 мин. после прибавления всех реактивов определяют содержание аммония фотометрированием при красном светофильтре или визуальным сравнением интенсивностей окраски исследуемых проб воды и стандартов в цилиндрах Генера.

При фотоколориметрическом определении строят предварительно калибровочную кривую по экстинкциям стандартных растворов и затем по ней определяют искомое содержание аммонийного азота.

При визуальном определении сравнивают интенсивность окраски исследуемой воды с наиболее близким по окраске стандартным раствором. Переливают стандартный и исследуемый растворы в цилиндр и, рассматривая их сверху, уравнивают интенсивность окраски, отливая жидкость из цилиндра с более интенсивной окраской. Отсчитывают высоту столбов жидкости в цилиндрах, которые не должны отличаться друг от друга более чем на 20%. Повторяют сравнение интенсивностей окраски и берут среднее значение. Содержание NH_4^+ (мг/л) при визуальном определении вычисляют по следующей формуле:

$$\text{NH}_4^+ = c \frac{H \cdot 1000}{h \cdot v},$$

где

c — содержание NH_4^+ в стандартном растворе, мг/л;

H — высота столба стандартного раствора;

h — высота столба исследуемой воды;

v — объем исследуемой воды, мл.

Пример. Аммонийный азот определяли в пробе воды объемом 100 мл. Высота столбов при уравнивании интенсивностей окрасок была у цилиндра с водой 105, а со стандартным раствором 87. Содержание аммония в стандартном растворе составляло 0,15 мг.

Отсюда:

$$X = 0,15 \cdot \frac{87}{105} \cdot \frac{1000}{100} = 1,24 \text{ мг NH}_4^+/\text{л}.$$

Р е а к т и в ы

1. Дистиллированная вода, не содержащая аммиака, которую получают фильтрованием обычной дистиллированной воды через катионит.

2. Раствор гипромита натрия. В склянку из темного стекла вводят 100 мл 9%-ного раствора едкого натра (50 г NaOH растворяют в 700 мл дистиллированной воды и затем упаривают до 500 мл), прибавляют 1,3 мл брома, тщательно встряхивают и доводят объем безаммиачной водой до 300 мл.

Приготовленный раствор NaOBr (содержание активного брома около 1,5% и концентрация свободной щелочи близка к 0,6 N) годен для употребления в течение 10—12 дней (при температуре 20—25° С).

3. Щелочной раствор фенола. 1 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) растворяют в 100 мл безаммиачной воды. В полученном растворе тиосульфата натрия растворяют 9 г NaOH (х. ч.) и затем 18 г перегнанного при 181° С фенола. Раствор разбавляют безаммиачной водой до 300 мл. Приготовленный таким образом раствор фенолята натрия достаточно устойчив и в течение 2—3 месяцев годен для работы (хранится в склянке оранжевого стекла при температуре не выше 20—25° С).

4. Исходный стандартный раствор хлористого аммония. 3,819 г NH_4Cl (х. ч.), предварительно высушенного при 105° С, растворяют в мерной колбе объемом 1 л примерно в 700 мл безаммиачной воды, добавляют для консервирования 2,0 мл хлороформа и затем доводят объем до метки. В 0,1 мл этого раствора содержится 1,0 мг азота (1,29 мг NH_4^+).

5. Рабочий стандартный раствор хлористого аммония. 10 мл исходного стандартного раствора разбавляют безаммиачной водой до 1 л. В 1,0 мл этого раствора содержится 0,01 мг азота (0,0129 мг NH_4^+).

6. 30%-ный раствор сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 150 г кристаллической сегнетовой соли растворяют при нагревании в ~700 мл безаммиачной воды и упаривают до 500 мл.

7. 50%-ный раствор сегнетовой соли. 250 г кристаллической сегнетовой соли растворяют в ~700 мл безаммиачной воды и упаривают до 500 мл.

Аппаратура и посуда

1. Фотоэлектроколориметр.
2. Цилиндры для колориметрирования.
3. Колбы бесцветного стекла объемом 120—150 мл.
4. Пипетки на 2 и 15 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алекин. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеониздат, 1954 г.
2. Л. Н. Лапин. Теоретическое обоснование тимол-гипобромитной реакции на аммиак. Труды Комиссии по аналит. химии, 1954 г., т. V (VIII), стр. 77—85.
3. В. Г. Дацко и В. Т. Каплин. Использование фенолят-гипобромитной реакции на аммиак для его определения в природных водах. Гидрохимические материалы, 1959 г., т. XXIX, стр. 230—237.
4. В. Т. Каплин. Определение аммонийного азота в окрашенных и мутных природных водах. Гидрохимические материалы, 1961 г. т. XXXII, стр. 148—152.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ОКРАШЕННЫХ И МУТНЫХ ВОДАХ

Метод предназначен для определения аммония в природных водах с высокой цветностью и низкой прозрачностью, а также в природных водах, загрязненных сточными водами. Высокая цветность некоторых природных вод и особенно сточных, обусловленная сложным комплексом органических и неорганических окрашенных соединений [1], делает прямое колориметрическое определение аммонийных ионов невозможным. В связи с этим отгонка аммиака водяным паром для последующего его определения в дистилляте стала обязательной операцией [2].

Предлагаемый экстракционный метод, не требующий отгонки аммиака, позволяет значительно сократить время анализа без снижения чувствительности и точности определения [3]. В основу метода положена фенолят-гипобромитная реакция, в результате которой ионы NH_4^+ в щелочном растворе образуют с фенолом при действии раствора гипобромита натрия синий продукт, цвет которого обусловлен индофеноловым красителем.

Предварительной экстракцией перед проведением индофенольной реакции удаляют при pH 3,0 те вещества, которые могут окрашивать хлороформ при последующем извлечении индофенолового красителя. Количество хлороформа, необходимое для обесцвечивания 50 мл окрашенных вод, берут в зависимости от величины цветности исследуемой воды [4]:

Исходная цветность, градусы имитационной шкалы	Количество хлороформа, достаточное для обесцвечивания, мл
Менее 170	5
170—350	10
350—520	15
520—690	20
690—860	25
860—1000	30

Индофенольную реакцию проводят не в дистилляте сточной воды, как это обычно принято при определении NH_4^+ , а непосредственно в самой сточной воде, причем образующийся индофеноловый краситель экстрагируют хлороформом при рН 3,0.

Экстракт индофенолового красителя в хлороформе имеет розовую окраску небольшой интенсивности, колориметрирование которой затруднено. Поэтому индофеноловый краситель переводят из хлороформа в 0,3%-ный водный раствор едкого натра, что приводит к восстановлению первоначальной голубой окраски, по интенсивности которой и судят о концентрации аммонийного азота в исследуемой пробе воды [5].

Присутствие в исследуемой воде ионов магния и кальция не оказывает помех при определении аммонийного азота экстракционным методом, и поэтому отпадает необходимость применения сегнетовой соли. Определению мешают большие количества окислителей или восстановителей, которые могут попадать в водоемы со сточными водами.

Экстракционным методом можно определять сотые доли миллиграмма NH_4^+ в 1 л. При значительных количествах NH_4^+ (свыше 5 мг/л) анализируемую воду предварительно разбавляют безаммиачной водой.

Чувствительность экстракционного метода определения аммонийного азота в окрашенных и мутных природных и сточных водах равняется 1 мкг азота в пробе. Точность определения 1—50 мкг азота в пробе в среднем составляет: при фотометрировании (красный светофильтр; $\lambda \sim 620$ мкм) — около 10%, при визуальном колориметрировании — около 15%.

Ход определения

Для анализа берут такое количество воды, чтобы содержание в ней аммонийного азота не превышало 0,5 мг. Обычно на определение достаточно 50 или 100 мл воды.

50 мл окрашенной или мутной воды, освобожденной от взвешенных веществ отстаиванием, отбирают в делительную воронку объемом 250 мл и устанавливают рН 3,0 прибавлением 2,5 N раствора соляной кислоты; контроль величины рН проводят капельной реакцией с универсальным индикатором или с раствором бромфенолового синего в качестве внешнего индикатора.

Добавляют хлороформ из расчета 5 мл на каждые 170° цветности, и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После расслоения (через 7—10 мин.) окрашенный хлороформ удаляют. Если оставшийся в делительной воронке слой окрашен, то повторяют экстракцию свежей порцией хлороформа, после чего нижний слой вновь

удаляют. Остаточная окраска водного слоя после вторичной экстракции определению не мешает, так как она обусловлена веществами, не экстрагируемыми хлороформом при pH 3,0.

К обесцвеченному водному слою добавляют ~1,0 N раствора едкого натра до pH 6—7 (бромтимоловый синий в качестве внешнего индикатора или лакмусовая бумага). После этого проводят фенолят-гипобромитную реакцию, для чего в делительную воронку приливают 3,0 мл щелочного раствора фенола и 15,0 мл раствора гипобромита натрия. Содержимое делительной воронки осторожно перемешивают (переворачиванием).

Индофеноловый краситель голубого цвета экстрагируют хлороформом. Для этого в делительную воронку вносят 5,0 мл хлороформа, тщательно встряхивают и затем устанавливают pH 3,0 прибавлением 2,5 N раствора соляной кислоты при указанном выше контроле. После введения HCl содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин.

Так как индофенол в водном растворе в кислотной среде неустойчив, следует обратить особое внимание на очередность проведения манипуляций при экстракции индофенолового красителя из водного слоя в хлороформный: вначале тщательно смешивают хлороформ с исследуемой водой, а потом уже доводят pH до 3,0. В хлороформе индофенол устойчив в течение 20—25 суток при комнатной температуре и не на прямом солнечном свете.

Отделив розовый хлороформный слой от водного в делительную воронку объемом 50 мл, добавляют 5,0 мл 0,3%-ного раствора едкого натра и тщательно встряхивают. После 10-минутного отстаивания удаляют бесцветный хлороформный слой, а водный слой, окрашенный в голубой цвет, сливают либо в цилиндр для колориметрирования, либо в кювету фотоэлектроколориметра. Определение можно заканчивать визуальным сравнением полученных окрасок со шкалой окрасок стандартных растворов.

Если определение заканчивают фотометрированием, то содержание аммонийного азота рассчитывают по калибровочной кривой, построенной по оптическим плотностям стандартных растворов. Нулевым раствором служит раствор, полученный в холостом опыте с безаммиачной водой; с ним проводятся все те же манипуляции, что и с пробами анализируемой воды и шкалы стандартных растворов.

Р е а к т и в ы

1. Дистиллированная вода, не содержащая аммиака; получают фильтрованием обычной дистиллированной воды через катионит.
2. Раствор гипобромита натрия (см. стр. 121).
3. Щелочной раствор фенола (см. стр. 121).
4. Исходный стандартный раствор хлористого аммония (см. стр. 121).

5. Рабочий стандартный раствор хлористого аммония (см. стр. 121).

6. Хлороформ.

7. 2,5 *N* соляная кислота. 20 мл концентрированной HCl (уд. в. 1,19) разбавляют безаммиачной водой до 80 мл.

8. 0,1 *N* соляная кислота.

9. 1 *N* раствор едкого натра.

10. 0,1 *N* раствор едкого натра.

11. Индикаторы (водные растворы):

а) бромфеноловый синий: 0,1 г индикатора растворяют в ~70 мл дистиллированной воды, добавляют 3,0 мл 0,05%-ного раствора NaOH и доводят объем до 100 мл;

б) бромтимоловый синий: 0,1 г индикатора растворяют в ~150 мл дистиллированной воды, добавляют 3,2 мл 0,05%-ного раствора NaOH и доводят объем до 200 мл.

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Фотоэлектроколориметр.

2. Цилиндры для колориметрирования.

3. Делительные воронки объемом 250; 100; 50 мл.

4. Пипетки на 100 и 50 мл.

5. Стекло, покрытое тонким слоем парафина, размером 10×15 см.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Скопинцев. Органическое вещество в природных водах. Труды Гос. океанограф. ин-та, 1950, г., вып. 17 (29).
2. С. М. Драчев, А. С. Разумов, С. В. Бруевич, Б. А. Скопинцев и М. Т. Голубева. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953 г.
3. В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Экспресс-метод определения аммонийных ионов в производственных сточных водах коксохимических заводов. Кокс и химия, 1960 г., № 5, стр. 49—50.
4. В. Т. Каплин. Определение аммонийного азота в окрашенных и мутных природных водах. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXII, стр. 148—152.
5. В. Т. Каплин и В. Г. Дацко. Экстрагирование индофенола из водных растворов органическими растворителями. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1959 г., № 9, стр. 1673—1674.

В. Г. Дацко и В. Т. Каплин

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА

В большинстве случаев природные воды содержат значительные количества органических веществ, на сожжение которых только серной кислотой затрачивают много времени (иногда 50 час. и более) [1, 2]. Для ускорения сожжения органических веществ предложены различные катализаторы и окислители [3]. Применение катализаторов позволяет сократить время сожжения лишь незначительно. При использовании окислителей резко сокращается время сожжения, однако при этом определении получают заниженные результаты. При применении раствора KClO_3 , так же как и других окислителей без последующего разрушения их избытка, наблюдают потери азота, достигающие 20—25%. [4]. Однако разрушение избытка бертолетовой соли одним из восстановителей — щавелевой кислотой или сульфитом натрия — перед приливанием щелочи позволяет избежать потерь азота.

Дальнейшее определение азота после сожжения ведут путем отгонки аммиака в сильнощелочной среде с водяным паром. Колориметрическое определение позволяет избежать процесса отгонки аммиака и при массовых определениях значительно сократить время определения.

Определение органического азота по предлагаемому методу, являющемуся модификацией метода Кьельдаля, основано на ускоренном сожжении органических веществ вначале серной кислотой, а затем, после выпаривания пробы воды с 5%-ным раствором KClO_3 , последующем удалении избытка бертолетовой соли щавелевой кислотой. Длительный процесс отгонки заменяется более простым и быстрым колориметрическим определением после проведения фенолят-гипобромитной реакции и экстракции хлороформом образовавшегося индофенолового красителя [5].

Для морских вод ускоренное сожжение не применимо из-за неизбежности потерь азота. В этом случае проводят обычное сожжение только с концентрированной серной кислотой, и минерализованный азот определяют колориметрически, применяя индофенольную реакцию.

Предлагаемый колориметрический метод, как и кьельдалевский метод «мокрого» сжигания, не применим для анализа соединений, содержащих азот в окисленной форме ($-\text{NO}_2$; $-\text{NO}$; $-\text{N}=\text{N}$ и т. д.), и для азотистых гетероциклов (пиридин и т. п.).

Чувствительность ускоренного метода определения органического азота в природных водах составляет 1 мкг азота в исследуемой пробе.

Разница в результатах, полученных данным методом и методом с предварительной отгонкой аммиака водяным паром, составляет в среднем $\pm 10-15\%$ при концентрации 1—50 мкг азота в пробе воды.

Ход определения

Объем исследуемой воды, взятый для анализа, зависит от ожидаемого количества органического азота. Так как в природных водах содержание органического азота составляет от нескольких десятых миллиграмма до нескольких миллиграммов азота в 1 л, то для большинства случаев на определение достаточно взять 25 или 50 мл воды.

Колбу Кьельдаля с пробой воды объемом 25 мл и 0,5 мл серной кислоты (уд. в. 1,84) укрепляют над электрической плиткой в наклонном положении в вытяжном шкафу и упаривают раствор до появления паров SO_3 . Затем колбу немного охлаждают и в нее при перемешивании содержимого прибавляют по каплям 5%-ный раствор бертолетовой соли до перехода от темно-коричневого цвета к желто-зеленому, причем избегают вводить избыток окислителя. После этого колбу закрывают стеклянной пробкой-холодильником и смесь нагревают в течение ~ 30 мин. до полного обесцвечивания.

Пробу после сжигания органического вещества тщательно смывают безаммиачной водой в мерную колбу объемом 50 мл. Добавляют 20—30 мг кристаллической шавелевой кислоты и доводят объем до метки. Раствор переносят в делительную воронку объемом 100 мл, вводят $\sim 2,0$ мл 40%-ного раствора едкого натра и окончательно устанавливают pH 6—7 прибавлением 0,01 N раствора NaOH, используя бромтимоловый синий в качестве внешнего индикатора.

После этого проводят фенолят-гипобромитную реакцию, для чего в делительную воронку приливают 3,0 мл щелочного раствора фенола и 15,0 мл гипобромита натрия. Содержимое воронки осторожно перемешивают. Образовавшийся индофенольный краситель голубого цвета экстрагируют хлороформом. Для этого в воронку вносят 5,0 мл хлороформа, тщательно встряхивают и затем добавляют 2,5 N раствор соляной кислоты до pH 3, применяя бромфеноловый синий в качестве внешнего индикатора. После введения кислоты встряхивают воронку в течение 2 мин

Данный порядок манипуляций при экстракции выбран потому, что индофенольный краситель в водном растворе в кислотной среде неустойчив, и поэтому следует незамедлительно переводить его в хлороформный слой, в котором краситель устойчив в течение длительного времени (20—25 суток) при комнатной температуре не на прямом солнечном свете.

Окрашенный в розовый цвет хлороформ сливают в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 5,0 мл 0,3%-ного раствора едкого натра и встряхивают. Окрасившийся в голубой цвет водный слой фотометрируют при красном светофильтре в кювете с толщиной исследуемого слоя, равной 10,0 мм.

Параллельно с анализируемыми пробами воды проводят холостые определения и делают шкалу стандартных растворов хлористого аммония в пределах ожидаемой концентрации органического азота.

Исходную концентрацию органического азота определяют по калибровочной кривой, построенной по оптическим плотностям окрашенных стандартных растворов.

Р е а к т и в ы

1. Дистиллированная вода, не содержащая аммиака; готовят ее фильтрованием обычной дистиллированной воды через катионит.
2. Раствор гипобромита натрия (см. стр. 121).
3. Щелочной раствор фенола (см. стр. 121).
4. Концентрированная серная кислота (уд. в. 1,84).
5. Щавелевая кислота, кристаллическая (х. ч.).
6. 40%-ный раствор едкого натра. 40 г кристаллического NaOH растворяют в безаммиачной воде и доводят объем до 100 мл.
7. 5%-ный раствор бертолетовой соли. 5 г перекристаллизованной соли растворяют в безаммиачной воде и доводят объем до 100 мл.
8. Исходный стандартный раствор хлористого аммония (см. стр. 121).
9. Рабочий стандартный раствор хлористого аммония (см. стр. 121).

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Фотоэлектроколориметр.
2. Колбы Кьельдаля объемом 100 и 50 мл.
3. Мерная колба объемом 50 мл.
4. Делительные воронки объемом 100 и 50 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Каплин, А. Д. Семенов и В. Г. Дацко. Опыт быстрого сжигания органического вещества при определении фосфора и азота в природных водах. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1959 г., № 9, стр. 1526—1528.
2. А. Фридрих. Практика количественного органического микроанализа. М., ГОНТИ НКТП, 1939 г.
3. К. Вейганд. Методы эксперимента в органической химии, часть 3. Методы анализа. М., ИЛ, 1951 г.
4. В. Т. Каплин и В. Г. Дацко. Метод ускоренного определения органического азота в природных водах. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXI, стр. 197—203.
5. В. Т. Каплин и В. Г. Дацко. Экстрагирование индофенола из водных растворов органическими растворителями. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1959 г., № 9, стр. 1673—1674.

В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЛЕТУЧИХ (С ВОДЯНЫМ ПАРОМ) ФЕНОЛОВ С ПОМОЩЬЮ 4-АМИНОАНТИПИРИНА

Метод предназначен для количественного определения летучих с водяным паром фенолов в загрязненных природных водах.

Главной государственной санитарной инспекцией СССР установлена предельно допустимая концентрация летучих фенолов в питьевой воде, равная — 0,001 мг/л [1].

Среди распространенных и надежных методов определения малых концентраций летучих (с паром) фенолов в природных водах, загрязненных промышленными стоками, наиболее эффективным (быстрота и легкость определения, применимость к широкому диапазону концентраций фенольных соединений, специфичность и др.) является метод, где в качестве реактива на фенолы применяют 4-аминоантипирин [2].

Предлагаемый метод основан на образовании антипиринового красителя при реакции 4-аминоантипирина с фенолами в щелочной среде в присутствии окислителя-феррицианида калия [2]:



Содержание фенола $\geq 0,1$ мг/л определяют по оптической плотности водных растворов красителя; максимум светопоглощения

наблюдается при $\lambda = 510$ мкм. В случае микрограммовых количеств фенола в пробе антипириновый краситель экстрагируют смесью хлороформа с изоамиловым спиртом и измеряют оптическую плотность экстракта. Максимум светопоглощения наблюдается при $\lambda = 460$ мкм.

Прямому определению фенолов в воде с помощью 4-аминоантипирина мешают: ионы железа (Fe^{2+}) и других металлов, которые реагируют с феррицианидом калия, кислоты, щелочи и буферные смеси, в значительных количествах сероводород, тиосульфаты, роданиды, цианиды и органические соединения, реагирующие с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3]. Поэтому необходимо перед определением содержания фенолов выделять их путем отгонки с водяным паром.

При количественном определении фенолов, особенно микрограммовых количеств, необходимо следить за тем, чтобы проба исследуемой воды и шкала стандартных растворов имели строго одинаковую величину pH и одинаковую температуру.

Предлагаемым 4-аминоантипириновым методом получают суммарное содержание фенольных соединений и их производных, в частности, продуктов хлорирования фенолов. Так как в качестве стандарта употребляют простейший из фенолов — карболовую кислоту, то получаемый результат будет представлять наименьшую концентрацию фенольных соединений в исследуемом образце.

Оптимальные условия проведения 4-аминоантипириновой реакции на фенолы: pH 9,6—9,8; время между началом реакции и началом экстрагирования антипиринового красителя — 15 мин.; экстракционная смесь — 200 мл изоамилового спирта + 100 мл хлороформа [4]. Эти условия позволяют определять $\geq 0,001$ мг фенолов в 1 л без предварительного концентрирования. Молярный коэффициент светопоглощения равен 10730. Точность определения при концентрации фенолов 0,001—0,050 мг/л составляет 10—15%.

Ход определения

Количественному определению фенолов должна предшествовать их отгонка из анализируемой пробы с целью выделения только летучих с водяным паром фенолов и исключения мешающего влияния других соединений.

Оптимальные объемы воды для отгонки в зависимости от ожидаемой концентрации фенолов представлены ниже:

Ожидаемая концентрация фенолов, мг/л	Объем пробы, взятый для отгонки, мл
0,001—0,005	1000
0,005—0,05	500
0,05—0,10	300
0,10—0,50	100

В колбу, из которой производят отгонку, добавляют на каждые 100 мл пробы по 1 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (для связывания сульфидных соединений) и по 1 мл концентрированной H_2SO_4 (для создания кислотной среды).

Из 1000, 500 и 300 мл пробы отгоняют соответственно 800, 400 и 250 мл; полученный отгон доводят дистиллированной водой до исходных объемов. Если объем анализируемой пробы составляет 100 мл, ее перед отгоном разбавляют до 250 мл и отгоняют 200 мл.

Примерное содержание фенолов устанавливают предварительным полуколичественным определением.

Предварительное полуколичественное определение

К 500 мл пробы воды добавляют 5 мл раствора сульфата меди и 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь помещают в стеклянный дистилляционный аппарат и отгоняют около 450 мл. Затем объем отгона доводят дистиллированной водой до 500 мл. 100 мл отгона переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 0,5 мл буферного раствора. Содержимое воронки перемешивают, прибавляют 1,0 мл раствора 4-аминоантипирина (4-ААП) и 1,0 мл раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Аналогично готовят раствор с нулевым содержанием фенолов на той же дистиллированной воде, которая применялась для разбавления отгона, и с теми же количествами реактивов. Так же готовят шкалу стандартных растворов.

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.

Количественное определение

Порядок приливания реактивов и все манипуляции проводятся точно так же, как и при полуколичественном определении. В зависимости от объема отгона, взятого для анализа, применяют различные количества реактивов, указанные в таблице.

В отличие от полуколичественного определения окрашенный слой экстрагента 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 час.).

Величину оптической плотности окрашенных экстрактов исследуемых образцов, холостого опыта и шкалы стандартных растворов определяют при помощи фотоэлектроколориметра (модель ФЭК-М) с синим светофильтром в кювете с толщиной исследуемого слоя 10,0 мм.

Необходимые количества реактивов в зависимости от объема отгона

Объем отгона, мл	Объемы растворов, мл			
	буферный раствор	раствор 4-ААП	раствор $K_3[Fe(CN)_6]$	экстракцион- ная смесь
100	0,5	1,0	1,0	8,0
300	1,5	3,0	3,0	15,0
500	4,5	5,0	5,0	20,0
1000	5,0	10,0	10,0	25,0

Р е а к т и в ы

Все реактивы готовят на дистиллированной воде, не содержащей фенола и свободного хлора.

1. Раствор 4-аминоантипирина. 1 г 4-аминоантипирина растворяют в 500 мл воды. Раствор годен к употреблению в течение 10 дней.

2. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. 8 г $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл. Раствор устойчив в течение 10 дней.

3. Буферная смесь (рН 9,8). 20 г NH_4Cl (х. ч.) растворяют в 25%-ном растворе аммиака в колбе емкостью 100 мл.

4. Экстракционная смесь: смесь 100 мл хлороформа и 200 мл изоамилового спирта.

5. Раствор сульфата меди. 100 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л.

6. Серная кислота (уд. в. 1,84; х. ч.).

7. Стандартные растворы фенола.

а) Исходный стандартный раствор фенола (10 мг фенола в 1 мл). 10 г свежеперегнанного при $181^\circ C$ фенола растворяют в 1 л дистиллированной воды. Концентрацию фенола проверяют бромированием порции его и йодометрическим титрованием [4].

б) Первый рабочий стандартный раствор фенола (0,10 мг фенола в 1 мл). 10 мл исходного стандартного раствора фенола «а» разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день анализа.

в) Второй рабочий стандартный раствор фенола (0,001 мг фенола в 1 мл). 5,0 мл стандартного раствора фенола «б» разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Фотоэлектроколориметр (модель ФЭКН-57 или ФЭК-М).

2. Перегонный аппарат, состоящий из литровой стеклянной колбы и холодильника Либиха.

3. Делительные воронки емкостью 1000, 500 и 100 мл.
4. Колбы мерные емкостью 1000, 500 и 100 мл.
5. Пипетки на 1; 5; 10; 15 и 20 мл.
6. Бюретка на 25 мл.
7. Колбы конические емкостью 250 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов. Утверждено Главным Государственным санитарным инспектором СССР 16 марта 1960 г., № 321—60. Гигиена и санитария, 1960 г., № 7, стр. 121—123.
2. E. E m e r s o n. The Condensation of Aminoantipyrine. II. A new Color Test for Phenolic Compounds. J. Org. Chem., 1943, vol. 8, pp. 417—423.
3. B. D r a b e k. Stanoveni fenolu 4-aminoantipyrinem. Voda, 1956, Nr 10 SS. 329—333.
4. В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Количественное определение фенолов в природных водоемах при их содержании 0,001 мг/л и выше. Гигиена и санитария, 1960 г., № 8, стр. 41—43.

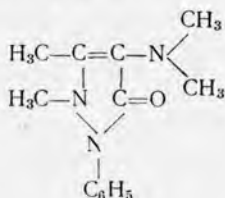
В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко

**КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ
С ПОМОЩЬЮ ДИМЕТИЛАМИНОАНТИПИРИНА
(ПИРАМИДОНА) ПРИ СОДЕРЖАНИИ ИХ В ЛИТРЕ 0,001 мг
И ВЫШЕ**

В описанном методе колориметрического определения фенолов при содержании их 0,001 мг/л и выше взамен 4-аминоантипирина [1], применяющегося вследствие дефицитности редко, предлагается диметиламиноантипирин.

Этот реактив получил широкое распространение в медицине под названием пирамидона.

Пирамидон можно рассматривать как третичный амин и его строение представить следующей формулой:



Диметиламиноантипирин, так же как и 4-аминоантипирин, способен окисляться в щелочной среде [2]. В присутствии фенолов, феррицианида калия как окислителя он образует в щелочной среде окрашенные в оранжевый цвет соединения, аналогичные по спектру поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 460$ мкм) продукту реакции 4-аминоантипирина с фенолами в тех же условиях [3]. Применению диметиламиноантипирина с целью определения в воде фенолов мешают практически те же вещества, что и при реакции с 4-аминоантипирином [4].

При концентрации фенолов $\geq 0,10$ мг/л определение проводят путем измерения оптической плотности водных растворов красителя ($\lambda = 510$ мкм). В случае микрограммовых количеств фенола (1—100 мкг/л) продукт реакции пирамидона с фенолами экстрагируют и измеряют оптическую плотность экстракта ($\lambda = 460$ мкм). Молярный коэффициент светопоглощения раствора красителя в экстракционной смеси равен 14 670.

С помощью пирамидона можно определять без предварительного концентрирования летучие с паром фенолы при содержании $\geq 0,001$ мг/л. Точность определения при содержании фенола 0,001—0,050 мг/л составляет 10—15%.

Ход определения

В зависимости от ожидаемой концентрации фенолов берут следующие объемы пробы для анализа:

Ожидаемая концентрация фенолов, мг/л	Объем пробы, взятый для отгона, мл
0,001—0,005	1000
0,005—0,05	500
0,05—0,10	300
0,20—0,50	100

Предварительно для связывания сульфидных соединений добавляют раствор сульфата меди из расчета 1,0 мл на каждые 100 мл пробы, взятой для анализа. Фенолы отгоняют в сильноокислой среде (рН $\sim 2,0$), для чего добавляют по 1,0 мл концентрированной серной кислоты на каждые 100 мл анализируемой воды.

Отгонку проб воды проводят на специальном перегонном аппарате, состоящем из стеклянной колбы объемом 1 л и холодильника Либиха. В колбу — приемник наливают 10—15 мл 0,01 N раствора едкого натра и ведут отгонку первых фракций, помещая конец холодильника в щелочной раствор. При объемах 1000, 500 и 300 мл отгоняют соответственно 800, 400 и 250 мл. Если на анализ взята проба объемом 100 мл, то предварительно ее разбавляют дистиллированной водой до 250 мл и отгоняют 200 мл.

Отгон переносят в мерную колбу соответствующей емкости, доводят объем до метки дистиллированной водой и отбирают на определение аликвотную часть.

Чтобы не изготавливать лишних стандартных растворов, важно предварительно знать примерное содержание фенолов в исследуемой воде, для чего проводят полуколичественное определение.

Полуколичественное определение

В делительную воронку объемом 250 мл отбирают 100 мл отгона, добавляют 3,0 мл буферного раствора, тщательно перемешивают и затем прибавляют 0,5 мл 7%-ного спиртового раствора пирамидона и 5,0 мл 30%-ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Точно так же поступают со шкалой стандартных растворов и холостым опытом.

Через 30 мин. вносят в делительные воронки по 8,0 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. Примерное количество фенола в пробе оценивают по интенсивности окраски органического слоя.

Количественное определение

Количества реактивов, применяемые при определении, берут в зависимости от объема отгона, взятого на анализ (см. таблицу). Так, в 300 мл отгона, перенесенного в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 10 мл буферного раствора (рН 8,7), 0,7 мл раствора пирамидона и 7,0 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

Таблица

Необходимые количества реактивов в зависимости от объема отгона

Объем отгона, мл	Объем растворов, мл			
	буферный раствор	раствор пирамидона	раствор $K_3[Fe(CN)_6]$	экстракцион- ная смесь
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

После прибавления к пробе каждого реактива содержимое воронки осторожно перемешивают. Аналогично поступают при холостом опыте и со шкалой стандартных растворов.

Через 30 мин. после прибавления всех реактивов в делительные воронки вносят по 15,0 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. Окрашенный слой экстракта пропускают через бумажный фильтр и фотометрируют при синем светофильтре в кювете с толщиной исследуемого слоя 10,0 мм.

Искомую концентрацию фенола в пробах определяют по калибровочной кривой, построенной по оптическим плотностям экстрактов стандартных образцов.

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 приготовлении новых растворов пирамидона и $K_3[Fe(CN)_6]$, как правило, следует строить новую калибровочную кривую.

Р е а к т и в ы

Дистиллированная вода, которую применяют для приготовления всех реактивов, не должна содержать фенола и свободного хлора.

1. Спиртовой раствор пирамидона. 7 г пирамидона растворяют в 100 мл этилового спирта. Раствор годен к употреблению в течение одного месяца. Следует пользоваться порошкообразным пирамидоном, так как таблетированный пирамидон содержит некоторые примеси.

2. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. 150 г $K_3[Fe(CN)_6]$ (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл. Раствор красной кровяной соли годен к употреблению в течение месяца.

3. Буферная смесь. 50 г NH_4Cl (х. ч.) 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 1 л дистиллированной воды.

6. Серная кислота (уд. в. 1,84).

7. Стандартные растворы фенола.

а) Основной стандартный раствор фенола (10 мг фенола в 1 мл). 10 г свежеперегнанного при $181^\circ C$ фенола растворяют в 1 л дистиллированной воды. Концентрацию фенола проверяют бромированием порции его и йодометрическим титрованием.

б) Первый рабочий стандартный раствор фенола (0,10 мг фенола в 1 мл). 10 мл основного стандартного раствора фенола «а» разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день анализа.

в) Второй рабочий стандартный раствор фенола (0,001 мг фенола в 1 мл). 5 мл стандартного раствора фенола «б» разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

А п п а р а т у р а и п о с у д а

1. Фотоэлектроколориметр (модель ФЭКН-57 или ФЭК-М).
2. Перегонный аппарат, состоящий из литровой стеклянной колбы и холодильника Либиха.
3. Делительные воронки емкостью 1000, 500 и 100 мл.
4. Колбы мерные емкостью 1000, 500 и 100 мл.
5. Пипетки на 1; 5; 10; 15 и 20 мл.
6. Бюретка на 25 мл.
7. Колбы конические емкостью 250 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dennis. Determination of Phenols by the Aminoantipyrine Method. Sew. Ind. Wastes, 1951, vol. 23, pp. 1516—1519.
2. А. Я. Рево. Качественные микрохимические реакции по органической химии. М., Медгиз, 1957 г., стр. 197.
3. В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Определение малых количеств летучих фенолов в природных водах, загрязненных промышленными стоками. Материалы Всес. научн. конф. по санитарной охране водоемов (27—30 июня 1960 г.). М., Медгиз, 1960 г., стр. 118—119.
4. В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Колориметрическое определение микрограммовых количеств летучих с водяным паром фенолов с помощью 4-аминоантипирина. Настоящий сборник, стр. 131.

В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко

КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ ВОДЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Фенольные соединения в концентрациях, обычно встречающихся в загрязненных водах, при хранении подвергаются химическим и биохимическим превращениям. Если образцы воды, предназначенные для определения фенолов, не могут быть проанализированы в течение первых 4 час. после отбора, то они должны быть законсервированы. Особенно это относится к летнему времени, когда температура воды поднимается до 20° С и выше, что способствует более интенсивному биохимическому разрушению фенолов.

Для целей консервирования рядом авторов были предложены различные консервирующие средства. Так, к пробе воды, объемом 1000 мл, рекомендуют добавлять 1,5 мл 1 N раствора едкого натра [1], 5 г кристаллического едкого натра [2], 4,3 мл 12 N раствора едкого натра [3], 20 мл 10%-ного раствора фосфорной кислоты, или 1 г сульфаниловой кислоты, или 1 г фуранкарбоновой кислоты, или 2,5 г хлорида олова, или 3 мл 10%-ного раствора сульфата меди [3]. Для этих же целей были предложены [3] и смеси сульфата меди с сульфаниловой кислотой, а также хранение проб воды в холодильнике при температуре 2—4° С.

Следует отметить, что в литературе отсутствует единое мнение о преимуществах какого-либо определенного консерванта.

Сравнительное изучение консервирующего действия различных добавок, проведенное в Гидрохимическом институте, показало, что наиболее эффективными являются добавки едкого натра в количествах 5 г/л или 2 г/л, а также смеси, состоящей из 1 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 3 г хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на 1 л воды [4]. Эти добавки достаточно хорошо стабилизируют концентрации фенолов на срок до 2 месяцев.

Несмотря на равноценность отмеченных консервантов, мы рекомендуем добавку 5 г едкого натра на 1 л консервируемой воды. Пользование смесью, содержащей хлорид олова, неудобно в силу легкой окисляемости последнего. Добавка же 2 г едкого натра ненадежна для проб воды, сильно загрязненных промышленными сточными водами, содержащими буферные системы. Так, если проба

воды содержит в большом количестве соли аммония либо соли слабых органических оснований, то добавка 2 г едкого натра может оказаться недостаточной для достижения той величины рН, при которой стабилизируется концентрация фенолов.

Хранение проб воды в холодильнике при низкой температуре (около $+2^{\circ}\text{C}$) позволяет затормозить процесс биохимического разрушения фенолов лишь на незначительное время — до 50 час.

Консервирование проводят следующим путем. Пробу воды отбирают в стеклянную бутылку емкостью 500 или 1000 мл. Затем добавляют кристаллический едкий натр из расчета 5 г на 1000 мл консервируемой воды. Бутылку закрывают пробкой, содержимое бутылки тщательно перемешивают и хранят ее в темном месте при комнатной температуре не выше 20°C . В пробе воды, законсервированной таким путем, концентрация фенолов изменяется незначительно (до 3—5%) и практически остается постоянной в течение 50—60 суток.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Драчев, А. С. Разумов, С. В. Бруевич, Б. А. Скопинцев и М. Т. Голубева. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953 г.
2. Ю. Ю. Лурье и А. И. Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М., Госхимиздат, 1958 г.
3. M. Ettinger, S. Schott a. C. Ruchh oft. Preservation of phenol Content in Poluted River water samples Prevision to Analysis. Journal American Water Works Association, 1943, vol. 35, pp. 299—304.
4. В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. К вопросу о консервировании проб воды, содержащих фенолы. Гигиена и санитария, 1961 г., № 6 стр. 68—69.

Г. С. Коновалов

ПОЛЕВАЯ ПОХОДНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

Для анализа природных вод на месте их отбора существует несколько конструкций полевых походных лабораторий. Однако с помощью этих лабораторий, как правило, можно получать только полуколичественные результаты. Ниже описывается конструкция полевой походной лаборатории для выполнения количественного химического анализа природных вод непосредственно на месте отбора пробы.

В лаборатории применяются колориметрические и объемные методы. Применение микробюреток позволяет проводить титрование количественно, в результате чего с помощью полевой лаборатории можно проводить определения примерно с такой же точностью, как и в стационарной лаборатории при применении микрометодов.

КОНСТРУКЦИЯ ЛАБОРАТОРИИ

В снаряжении лаборатории по возможности применены материалы и посуда, не являющиеся дефицитными или трудноизготавливаемыми, поэтому лабораторию описываемой конструкции можно укомплектовать в обычной стационарной лаборатории.

Для стандартных и буферных растворов, а также для растворов индикаторов в лаборатории используются склянки из-под стрептомицина (емкостью около 30 мл) и пенициллина (емкостью около 20 мл).

Склянки со стандартными растворами закрыты резиновыми пробками с прорезанными отверстиями, в которые свободно проходят кончики бюреток. Бюретки укреплены пружинными зажимами на задней стенке ящика, а их кончики находятся в склянках с растворами. Склянки для растворов индикаторов и буферных смесей оборудованы в виде капельниц.

Для объемных и колориметрических определений служат стеклянные цилиндры с плоскими доньями и притертыми пробками. Цилиндры емкостью около 30 мл имеют метки на уровне 20; 10 и 5 мл. Цилиндры емкостью около 15 мл имеют метки на уровне 10 и 5 мл. Наполнение цилиндров исследуемой водой производится с помощью

сифона (гибкая трубочка из хлорвинила или полиэтилена диаметром 2—3 мм) из бутылки с отобранной для анализа пробой воды.

Микробюретки изготовлены из пипеток емкостью 1 мл с ценой делений 0,01 мл. На нижнем конце микробюретки имеется стеклянный кончик, соединенный с микробюреткой резиновой трубкой с шариковым затвором. Микробюретки имеют приспособление для всасывания стандартного раствора из склянки, в которой он хранится. Приспособление аналогично тому, которое применяется у пипеток для отбора легколетучих и вредных жидкостей [1]. На расстоянии 1,5—2 см от верхнего конца бюретки сделано боковое отверстие диаметром около 1 мм. На верхний конец надет небольшой резиновый баллончик так, что пипетка его протыкает и верхний конец пипетки выходит из баллончика на 6—8 мм, а боковое отверстие пипетки находится внутри баллончика. Если кончик бюретки погрузить в раствор, пальцами одной руки сжать баллончик и одновременно закрыть верхний конец бюретки и после этого отпустить резиновый баллончик, продолжая держать верхний конец закрытым, то раствор под действием вакуума, создавшегося в баллончике, поднимется в бюретку. Для предотвращения случайного попадания раствора из бюретки в баллончик на бюретке раздувается небольшой шарик ниже баллончика.

Лаборатория состоит из следующих частей:

1. Основной ящик изготавливается из фанеры толщиной 2—3 мм или дюралюминия толщиной 1 мм. Общий вид ящика показан на рис. 1. Ящик окантован дюралюминиевым уголком. Внутренние размеры ящика: высота — 41 см, ширина — 36 см, глубина — 25 см. На боковых стенках ящика сделаны направляющие полосы из дюралюминия для вкладышей. У ящика открываются крышка и передняя стенка (дверца).

На дне ящика у задней стенки жестко укреплен вкладыш; в нем помещаются склянки со стандартными растворами, в которые вставлены микробюретки. На боковой стенке укреплена трубка с патронной известью. На дверце имеется крепление для цилиндра, применяемого для катионирования воды при определении SO_4^{2-} , а также гнезда для вставных держателей микробюреток. На внутренней стороне крышки укреплен ящичек для хранения скобки, фиксирующей дверцу в открытом положении, держателей микробюреток и камеры с грушей. Ящик имеет заплетные ремни, укрепленные на задней стенке, и ручку на крышке.

2. Нижний вкладыш представляет собой ящик из тонкой фанеры с размерами 35,8 × 10,2 × 18,8 см. Вкладыш имеет две панели, дно, боковые и переднюю стенки. Задняя стенка отсутствует. В панелях вырезаны отверстия, соответствующие диаметрам цилиндров и склянок. Нижняя панель укреплена на высоте 3 см от дна. Во вкладыше помещаются цилиндры шкалы буферных растворов

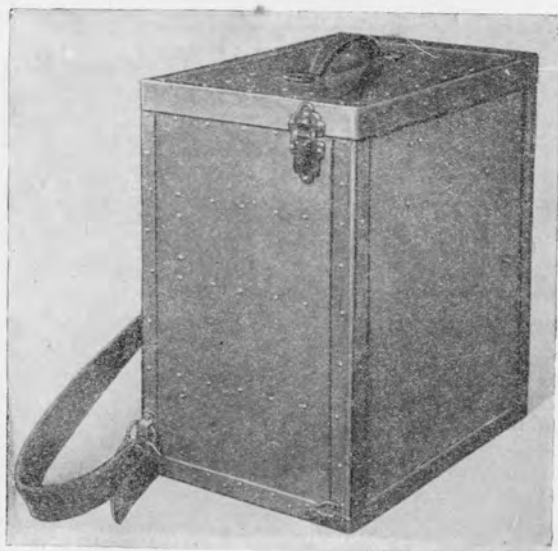


Рис. 1. Общий вид лаборатории.

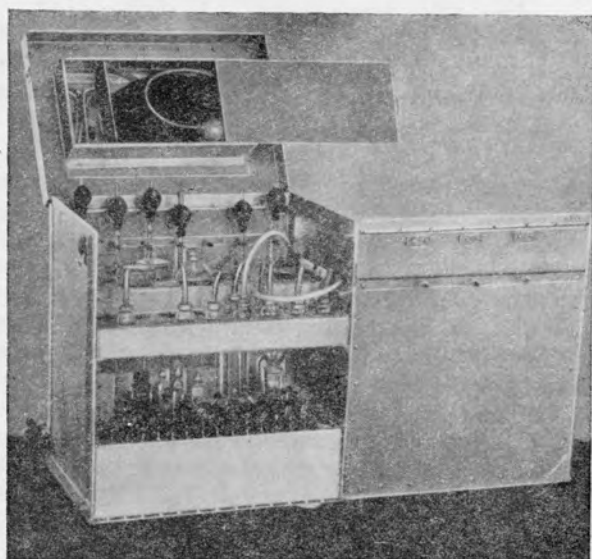


Рис. 2. Внутренний вид лаборатории.

для определения рН, стеклянные цилиндры емкостью 10 и 20 мл, компаратор, 2 склянки для хранения растворов дитизона и спирта или ацетона, промывалка и пробирки с сухими реактивами.

3. **Верхний вкладыш** также сделан из фанеры в виде ящика без задней стенки. Верхняя панель ступенчатая в соответствии с размером склянок и посуды. Нижняя панель сплошная, укреплена на высоте 2 см от дна. Размеры вкладыша: ширина 35,8 см, глубина верхней ступеньки 10,8 см, нижней — 8 см. Высота верхней ступеньки — 7 см, нижней — 4 см.

Во вкладыше помещаются капельницы с индикаторами и реактивами, а также склянки с запасными растворами и колбочки для анализа. Внутреннее устройство лаборатории показано на рис. 2.

РАЗВЕРТЫВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ ДЛЯ РАБОТЫ

Открывают крышку и переднюю стенку. Открывают ящик на крышке. Вынимают скобку и вставляют ее в отверстие на боковой и передней стенках ящика, в результате чего передняя стенка закрепляется в открытом положении. В пазы, имеющиеся у верхней кромки передней стенки, вставляют держатели микробюреток. Выдвигают верхний вкладыш и ставят рядом с лабораторией. Немного выдвигают нижний вкладыш (примерно наполовину) так, чтобы удобно было работать с микробюретками. Нижний вкладыш не вынимают совсем из ящика для того, чтобы он утяжелял ящик и создавал ему устойчивость при работе. Лаборатория в развернутом положении показана на рис. 3.

1. Определение величины рН

Определение проводится колориметрически в специальных колориметрических цилиндрах [2] высотой 10—11 см, емкостью около 10 мл, имеющих верхние и нижние плоские доньшки и у верхнего конца — боковую наклонно отходящую трубку, через которую цилиндрики наполняются раствором. Такая конструкция цилиндриков позволяет при колориметрировании просматривать слой раствора толщиной около 10 см, что повышает чувствительность метода. В таких же цилиндриках находится и набор стандартных буферных растворов.

В качестве индикаторов применяют метиловый красный, бромтимоловый синий, крезоловый красный и тимоловый синий.

С помощью пипетки из капельницы вносят в колориметрический цилиндрик 2—3 капли индикатора (точно столько же, сколько индикатора прилито в буферные растворы), затем с помощью сифона цилиндрик наполняют водой так, чтобы раствор в боковой трубке был несколько выше уровня цилиндрика и в цилиндрике не оставалось пузырьков воздуха. При наполнении происходит ча-

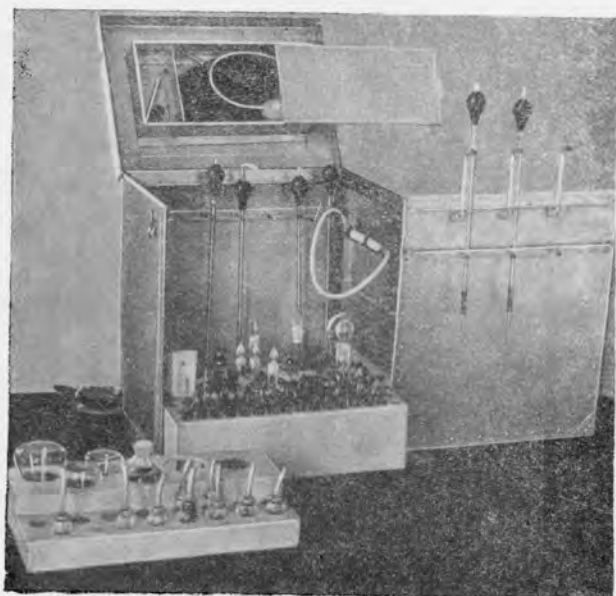


Рис. 3. Лаборатория, развернутая для работы.

стичное перемешивание воды с индикатором. Для окончательного перемешивания воды с индикатором отверстие боковой трубки закрывают пробочкой и цилиндрок 2—3 раза переворачивают. Окраску раствора сравнивают в компараторе со шкалой образцовых растворов. Если исследуемая вода мутновата или имеет цветность, то пользуются обычным приемом компарирования, чтобы устранить мешающее действие окраски или мутности.

Для шкалы стандартных растворов можно применять буферные смеси, рекомендованные в ряде руководств [3, 4] и наиболее подходящие исследователю. В зависимости от задачи исследования шкалу стандартных растворов готовят в различных областях величины рН. Для исследований поверхностных вод обычно бывает достаточно приготовить шкалу в границах рН от 6 до 9 с интервалом в 0,4, что обеспечивает точность определения рН до 0,05. При необходимости точность определения рН можно довести до 0,025, приготовив шкалу буферных растворов с интервалом 0,05 единицы рН.

Р е а к т и в ы

1. 0,02%-ный раствор метилового красного;
2. 0,04%-ный раствор бромтимолового синего;
3. 0,02%-ный раствор крезолового красного;

4. 0,05%-ный раствор тимолового синего.

Все индикаторы растворяются в водноспиртовой смеси, содержащей 20% спирта.

П о с у д а

1. Колориметрические цилиндрики с набором буферных растворов и 4—5 свободных цилиндриков.

2. Капельницы с индикаторами емкостью около 15 мл.

2. Определение суммы тяжелых металлов

(Cu + Zn + Pb)

В ряде случаев, как например, при санитарной оценке воды или особенно при поисках месторождений металлов гидрохимическим методом, необходимо определить, хотя бы ориентировочно, содержание суммы тяжелых металлов (Cu + Zn + Pb) в исследуемой воде.

Лаборатория позволяет сделать это с помощью дитизоновой пробы [5].

В колориметрический цилиндр емкостью 30 мл с притертой пробкой наливают сифоном 20 мл исследуемой воды. Первое определение проводят при pH 5,5; для этого добавляют 2—3 капли ацетатного буфера, 2 мл раствора дитизона, закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 20 сек. Замечают окраску органического слоя раствора и по таблице находят содержание тяжелых металлов. Определение повторяют при pH 9, для этого добавляют 2 капли аммиачного буфера, раствор перемешивают и проверяют, достаточно ли добавлено буферной смеси, для чего добавляют 2 капли тимолового синего, который должен окрасить раствор в синий цвет. Если окраска желтая, необходимо добавить буферного раствора. После этого раствор снова энергично встряхивают, также замечают окраску органического слоя и по таблице (см. ниже) находят содержание тяжелых металлов. Если раствор окрашен в красный цвет уже при первом определении (при pH 5,5), то исследуемую воду следует взять в меньшем объеме и довести до 20 мл бидистиллятом.

Р е а к т и в ы

1. Буферный раствор с pH 5,5 (9 ч. 2 N раствора ацетата натрия смешивают с 1 ч. 2 N раствора уксусной кислоты).

2. Буферный раствор с pH 9 (тот же, что для определения суммы кальция и магния).

3. Раствор индикатора тимолового синего (тот же, что для определения pH).

4. 0,01%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углеороде.

Окраска органического слоя в зависимости от содержания тяжелых металлов (Cu + Zn + Pb)

рН раствора	Окраска органического слоя	Содержание тяжелых металлов в 20 мл раствора, мкг
5,5	Светло-зеленая	0
	Светло-голубовато-зеленая	0,5
	Светло-синие-зеленая	1
	Бледно-синяя	2
	Синяя	3
9,0	Бесцветная	0
	Очень слабая розовая	0,1
	Розовая	0,5
	Ярко-розовая	1

П о с у д а

1. Колориметрический цилиндр с плоским доньшком и с притертой пробкой, емкостью около 30 мл, имеющий метки на уровне 20, 10,5 и 2 мл.
2. Капельница для ацетатного буфера (реактив 1) емкостью около 30 мл.
3. Слянка емкостью 100 мл для раствора дитизона (реактив 4).

3. Определение кальция

Определение основано на титровании исследуемой воды раствором трилона Б. В микробюретку набирают раствор трилона, вставляют ее в держатель и зажим на дверце лаборатории (бюретка таким образом удерживается в двух точках).

В цилиндр с притертой пробкой, емкость которого около 15 мл, набирают с помощью сифона исследуемую воду до метки, соответствующей 10 мл. Добавляют 2 капли 2 N раствора NaOH, перемешивают и добавляют около 20 мг сухой смеси мурексид с поваренной солью. Цилиндр закрывают пробкой, и содержимое его хорошо перемешивают для растворения мурексид. После этого раствор титруют из микробюретки, закрывая цилиндр и перемешивая раствор после каждого добавления порции раствора по 0,01—0,02 мл. Изменение окраски титруемого раствора наблюдают сверху при открытой пробке.

Р е а к т и в ы

1. 0,02 *N* стандартный раствор трилона Б.
2. 2 *N* раствор NaOH.
3. Сухая смесь мурексид с поваренной солью (5 г мурексид тщательно растирают с 95 г NaCl марки х. ч.).

П о с у д а

1. Цилиндр с плоским доньшком и с притертой пробкой емкостью около 15 мл и с метками на уровне 10 и 5 мл.
2. Микробюретки на 1 мл с ценой делений 0,01 мл.
3. Склянка для хранения раствора трилона Б емкостью около 30 мл.
4. Капельница для 2*N* раствора NaOH емкостью около 15 мл.
5. Пробирка с сухой смесью мурексид и NaCl, закрытая пробкой, в отверстие которой вставлена стеклянная палочка, расплюснутая на конце в виде лопаточки.

4. Определение магния

Магний определяют по разности между суммой кальция и магния, найденной титрованием исследуемой воды трилоном Б и содержанием кальция.

Анализируемой водой наполняют цилиндр до метки, соответствующей 10 мл, добавляют 5 капель аммиачного буферного раствора, перемешивают, вносят около 20 мг сухой смеси индикатора кислотного хром сине-черного с поваренной солью. Раствор тщательно перемешивают и титруют раствором трилона Б так же, как описано при определении кальция.

Р е а к т и в ы

1. Раствор трилона Б тот же, что и для определения кальция.
2. Аммиачный буфер. 2 г NH_4Cl растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25%-ного раствора аммиака и объем доводят водой до 1 л.
3. Сухой реактив кислотный хром сине-черный — тщательно растертая смесь 5 г индикатора с 95 г поваренной соли (х. ч.).

П о с у д а

1. Цилиндр с плоским доньшком и притертой пробкой емкостью около 15 мл, с метками на уровне 10 и 5 мл.
2. Микробюретка та же, что и для определения кальция.
3. Склянка для хранения раствора трилона Б та же, что и для определения кальция.
4. Капельница для буферного раствора емкостью около 30 мл.

5. Пробирка с сухим индикатором со стеклянной лопаточкой, вставленной в пробку.

При определении кальция и суммы кальция с магнием могут встретиться затруднения в связи со значительным содержанием в исследуемой воде тяжелых металлов или железа. Для удаления этих мешающих примесей исследуемую воду предварительно очищают: в колбочку наливают около 30—40 мл исследуемой воды, добавляют сухой диэтилдитиокарбамат натрия до создания в воде рН 7 (проба полоской универсальной индикаторной бумаги для определения рН) [6]. Образовавшийся осадок отфильтровывают. Фильтратом наполняют цилиндры и определяют кальций и сумму кальция с магнием, как обычно.

Р е а к т и в ы и м а т е р и а л ы

1. Диэтилдитиокарбамат натрия (сухой реактив).
2. Универсальная индикаторная бумага для определения рН.
3. Фильтры средней плотности диаметром 5 см.

П о с у д а

1. Коническая колбочка емкостью 50 мл.
2. Воронка для фильтрования диаметром 5 см.

5. Определение $\text{CO}_3^{''}$ и $\text{HCO}_3^{'}$

Осуществляется прямым титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты.

В цилиндр емкостью около 15 мл сифоном наливают 10 мл исследуемой воды. Если рН воды выше 8,4, то определяют $\text{CO}_3^{''}$. С этой целью добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,01 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания, затем добавляют 2 капли раствора метилового красного и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую.

Удвоенный объем израсходованного раствора при титровании с фенолфталеином соответствует содержанию $\text{CO}_3^{''}$. Для нахождения содержания $\text{HCO}_3^{'}$ из объема раствора HCl, пошедшего на титрование с метиловым красным, вычитают удвоенный объем кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином.

Если рН исследуемой воды ниже 8,4, то $\text{CO}_3^{''}$ не определяют, а сразу определяют $\text{HCO}_3^{'}$ с индикатором метиловым красным.

В обоих случаях титрование заканчивают с продуванием раствора воздухом, не содержащим CO_2 . С этой целью отсоединяют резиновую трубку от входного конца трубки с натронной известью и присоединяют к нему грушу с камерой, а к резиновой трубке на

входном конце присоединяют иглу от медицинского шприца. Иглу погружают в титруемый раствор и с помощью груши нагнетают воздух, очищающий от CO_2 в трубке с натронной известью.

Р е а к т и в ы

1. 0,01 *N* стандартный раствор соляной кислоты.
2. 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 95%-ном спирте.
3. 0,1%-ный раствор метилового красного в 20%-ном спирте.

П о с у д а и о б о р у д о в а н и е

1. Цилиндр с плоским доннышком емкостью около 15 мл, с метками на уровне 10 и 5 мл.
2. Микробюретка на 1 мл с ценой деления 0,01 мл.
3. Слянка емкостью 30 мл для стандартного раствора соляной кислоты.
4. Капельница с раствором фенолфталеина емкостью около 15 мл.
5. Капельница с раствором метилового красного — та же, что и для определения рН.
6. Трубка с натронной известью (укреплена на боковой стенке основного ящика лаборатории).
7. Груша с камерой.
8. Игла от медицинского шприца (длиной около 10 см).

6. Определение хлора

Для малых концентраций Cl' (меньше 10 мг/л) определение основано на меркуриметрическом титровании в водноспиртовой или водноацетоновой среде. В цилиндр емкостью около 30 мл с помощью сифона наливают 10 мл исследуемой воды. Объем раствора доводят до 20 мл добавлением спирта или ацетона. Добавляют 2 капли индикатора — дифенилкарбазона, одной — двумя каплями концентрированной азотной кислоты обесцвечивают появившуюся окраску раствора и титруют 0,01 *N* раствором азотнокислой ртути до появления сиреневой окраски.

В случае больших содержаний Cl' (более 10 мг/л) определение проводится аргентометрически. В цилиндр емкостью около 15 мл наливают 10 мл исследуемой воды, добавляют 2 капли 10%-ного раствора хромовокислого калия и после перемешивания титруют азотнокислым серебром до перехода окраски.

Р е а к т и в ы

А. Меркуриметрическое определение:

1. 0,01 *N* стандартный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
2. 1%-ный раствор дифенилкарбазона в 96%-ном спирте.

3. Концентрированная HNO_3 .
 4. 96%-ный этиловый спирт или ацетон.
- Б. Аргентометрический метод:
1. 0,02 *N* стандартный раствор AgNO_3 .
 2. 10%-ный раствор K_2CrO_4 .

Посуда

- А. Меркуриметрический метод:
1. Цилиндр емкостью около 30 мл.
 2. Микробюретка.
 3. Слянка для хранения раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ емкостью около 30 мл.
 4. Капельница емкостью около 15 мл для концентрированной HNO_3 .
 5. Капельница емкостью около 15 мл с раствором дифенилкарбазона.
 6. Слянка емкостью 250 мл для спирта или ацетона.
- Б. Аргентометрический метод:
1. Цилиндр емкостью около 15 мл.
 2. Микробюретка.
 3. Капельница для раствора K_2CrO_4 .
 4. Слянка емкостью около 40 мл из темного стекла для хранения стандартного раствора AgNO_3 .

7. Определение SO_4^{2-}

В зависимости от содержания SO_4^{2-} в исследуемой воде определение осуществляется двумя способами.

1. **Определение SO_4^{2-} при его содержании выше 10 мг/л.** Определение основано на объемном титровании сульфатных ионов 0,02 *N* раствором азотнокислого свинца в ацетоноводной среде с применением дитизона в качестве индикатора. Для удаления мешающих примесей (главным образом тяжелых металлов) исследуемую воду перед титрованием подвергают обработке катионитом в натриевой форме. Катионирование производится в специальном цилиндре (без дна) из плексигласа или стекла емкостью около 100 мл. Один конец цилиндра закрывается пробкой, другой конец сужен и имеет резиновое кольцо, диаметр которого соответствует наружному диаметру горловины небольшой делительной воронки, имеющей дно из пористого стекла; катионит находится в воронке.

Катионирование воды осуществляется следующим образом. Открывают пробку у воронки с катионитом. Воронку вставляют в резиновое кольцо цилиндра. Цилиндр наполняют исследуемой водой и закрывают резиновой пробкой, в которой имеется отверстие

для выхода небольшого избытка воды, вытекающей при закрывании цилиндра пробкой. Закрывают отверстие в пробке обрезком стеклянной палочки. Цилиндр переворачивают воронкой вверх, а пробкой вниз и вставляют в зажим на дверце ящика. Мелкораздробленный катионит под действием силы тяжести медленно оседает на пробку, проходя через столб воды.

Цилиндр переворачивают 4 раза так, чтобы при последнем переворачивании он занимал нормальное положение пробкой вверх, а делительная воронка находилась внизу. При таком положении катионит, пройдя через раствор, собирается в воронке. Открывая кран у воронки, отбирают в цилиндр для анализа 10 мл воды, добавляют 10 мл ацетона и 2 капли 0,1 N раствора HCl для создания кислой среды. Затем прибавляют 10 капель насыщенного раствора дитизона в ацетоне и титруют из микробюретки 0,02 N раствором $Pb(NO_3)_2$ до перехода зеленой окраски в розовую. По расходу раствора $Pb(NO_3)_2$ рассчитывают содержание SO_4^{2-} .

Р е а к т и в ы

1. Ацетон (х. ч.).
2. 0,1 N раствор HCl.
3. Насыщенный раствор дитизона в ацетоне.

На воронку с бумажным фильтром помещают сухой дитизон и промывают его порциями ацетона до тех пор, пока раствор не приобретет светло-зеленую окраску. Этот раствор применяют в работе. Порции раствора, окрашенные в красный и сиреневый цвет за счет загрязнений тяжелыми металлами, отбрасывают.

4. Катионит в натриевой форме готовят обработкой катионита КУ-2 примерно 20%-ным NaCl с последующим отмыванием Cl^- бидистиллятом.

П о с у д а

1. Цилиндр емкостью 100 мл из плексигласа или стекла.
2. Цилиндр емкостью около 30 мл.
3. Микробюретка.
4. Капельница с раствором дитизона в ацетоне.
5. Капельница с раствором HCl.
6. Слянка с ацетоном (та же, что для определения ртути-метрическим методом).
7. Воронка (с катионитом) типа делительной, но с дном из пористого стекла.
2. **Определение SO_4^{2-} при его содержании ниже 10 мг/л.** Обычно в исследуемой воде, содержащей SO_4^{2-} в концентрациях ниже 10 мг/л, отсутствуют ионы NO_3^- в таких концентрациях, при которых их необходимо учитывать в расчетах. Поэтому SO_4^{2-} можно определять

по разности миллиграмм-эквивалентов суммы сильных кислот и Cl' , так как в этом случае сумму сильных кислот составляют Cl' и SO_4'' .

Сумма сильных кислот определяется титрованием исследуемой воды после ее катионирования. Для этого применяют тот же цилиндр, который используется при определении больших содержаний SO_4'' .

100 мл исследуемой воды помещают в цилиндр, к которому присоединена делительная воронка с катионитом в водородной форме. Катионирование проводится так же, как при определении больших содержаний SO_4'' .

После катионирования для определения отбирают 25—50 мл воды, продувают в течение 10 мин. воздухом, очищенным от CO_2 , и титруют 0,02N раствором буры в присутствии индикатора метилового красного. По объему раствора буры, пошедшего на титрование, рассчитывают сумму $\text{Cl}' + \text{SO}_4''$ (в мг-экв).

Разность (в мг-экв) между содержанием суммы $\text{Cl}' + \text{SO}_4''$ и Cl' составляет содержание SO_4'' .

Р е а к т и в ы

1. 0,02 N раствор буры.
2. Раствор метилового красного тот же, что при определении pH.
3. Катионит КУ-2 (H-форма). Обрабатывают 2 N раствором HCl и отмывают бидистиллятом до нейтральной реакции.

8. Определение Fe^{+++} и Fe^{++}

Основано на колориметрической реакции с роданидом. Чтобы не приготавливать шкалу стандартных растворов, определение проводят в виде колориметрического титрования.

В цилиндр емкостью около 30 мл наливают 20 мл исследуемой воды. Приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 14 капель раствора роданистого калия.

В другой цилиндр наливают 20 мл дистиллированной воды, добавляют концентрированной соляной кислоты и роданистого калия в таких же количествах, как и в первый цилиндр. После этого из микробюретки во второй цилиндр приливают стандартный раствор, содержащий железо, до тех пор, пока окраска раствора в обоих цилиндрах не станет одинаковой. Расход раствора Fe^{+++} соответствует его содержанию в исследуемой воде.

Определение Fe^{++} производится в той же пробе после определения Fe^{+++} . Для этого в оба цилиндра добавляют сухого персульфата аммония (примерно по 10 мг). После растворения кристаллов растворы перемешивают. Если интенсивность окраски исследуемой во-

ды усиливается, что указывает на присутствие Fe^{2+} , которое окислилось до Fe^{3+} , то в цилиндр с дистиллированной водой вновь добавляют стандартный раствор Fe^{2+} до выравнивания окраски растворов в обоих цилиндрах. По объему стандартного раствора при вторичном добавлении рассчитывают содержание Fe^{2+} в пробе.

Р е а к т и в ы

1. Стандартный раствор, железокалиевых или железоаммонийных квасцов, содержащий 0,02 мг $\text{Fe}/\text{мл}$.
2. Концентрированная соляная кислота (х. ч., уд. в. 1,19).
3. Раствор роданистого калия или аммония. 159 г соли растворяют в 100 мл воды.
4. Персульфат аммония кристаллический (х. ч.).

П о с у д а

1. Два цилиндра емкостью около 30 мл.
2. Микробюретка.
3. Слянка емкостью 30 мл для хранения стандартного раствора железа.
4. Пробирка для хранения персульфата аммония.
5. Капельница емкостью около 30 мл для концентрированной HCl .
6. Капельница емкостью около 30 мл для раствора роданида.

9. Определение бора

Лаборатория позволяет определять бор в полевых условиях. Основой является метод объемного титрования маннитоборной кислоты в струе воздуха, очищенного от углекислого газа [7].

100 мл анализируемой воды помещают в коническую колбочку емкостью около 150 мл. Подкисляют раствором соляной кислоты по метиловому красному и продувают в течение 10 мин. воздухом, очищенным от CO_2 , используя ту же трубку с натронной известью и иглу от шприца, которые применяются при определении HCO_3^- и SO_4^{2-} .

После продувания воду нейтрализуют добавлением раствора NaOH , добавляют 4 капли индикатора фенолового красного и доводят pH воды до 7,6, сравнивая окраску с буферным раствором.

Добавляют около 0,5 г сухого маннита и титруют 0,01N раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до восстановления исходной окраски. Затем вновь добавляют маннит и дотитровывают. Такое ступенчатое титрование проводят до тех пор, пока при добавлении маннита окраска раствора не будет оставаться неизменной. Все определение выполняется

в непрерывном токе воздуха, очищенного от CO_2 . По объему раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, пошедшего на титрование, рассчитывают содержание бора в пробе.

Этим методом возможно определять бор при содержании 0,1 мг В/л с точностью 5%.

Р е а к т и в ы

1. 0,01N раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
2. $\sim 0,05N$ раствор HCl .
3. $\sim 0,05N$ раствор NaOH .
4. 0,1%-ный раствор метилового красного в 20%-ном спирте.
5. Маннит сухой (х. ч.).
6. Буферный раствор с pH 7,6; в него добавлена 1 капля метилового красного на 10 мл раствора.

П о с у д а

1. Коническая колбочка емкостью 150 мл.
2. Капельница емкостью около 30 мл для 0,05N раствора HCl .
3. Капельница емкостью около 30 мл для 0,05N раствора NaOH .
4. Микробюретка с затвором на верхнем конце в виде трубочки с натронной известью. Вместо капиллярного кончика бюретка снабжена иглой от шприца.
5. Слякянка емкостью около 30 мл, закрытая пробкой, через которую проходит игла микробюретки.
6. Пробирка с сухим маннитом.
7. Колориметрический цилиндр для буферного раствора, такой же, как для определения pH.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Коновалов. Пипетка для отбора ядовитых и радиоактивных растворов. Зав. лаб., 1958 г. № 10, стр. 1288.
2. Г. С. Коновалов. К методике определения pH в природных водах. Гидрохимические материалы, 1955 г., т. XXIV, стр. 18, 19.
3. О. А. Алекин. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1954 г.
4. Х. Т. Бриттон. Водородные ионы. Л., ОНТИ, 1936 г.
5. Х. Лэкин, Х. Альмонд и Ф. Уорд. Методы, применяемые при геохимической разведке в полевых условиях. Сб. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., ИЛ, 1954 г., стр. 524—530.
6. Г. А. Соломин и Н. Г. Фесенко. Трилонометрическое определение Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} и Al^{+++} в кислых водах угольных шахт. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXIII, стр. 128—133.
7. Г. С. Коновалов. Определение бора в природных водах методом прямого титрования. Гидрохимические материалы, 1955 г., т. XXV, стр. 224—236.

О. А. Алекин и Н. П. Моричева

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТНОГО РАВНОВЕСИЯ

Карбонатная система является важнейшей системой химических равновесий в природных водах, и ее изучение имеет большое значение для понимания ряда процессов, рассматриваемых в гидрохимии, минералогии, биологии, геологии, технике и других дисциплинах.

Карбонатная система включает ряд подвижных равновесий, из которых важнейшими являются: 1) абсорбционное равновесие CO_2 в атмосфере с CO_2 в воде $\left(\frac{P_{\text{CO}_2 \text{ воды}}}{P_{\text{CO}_2 \text{ атм}}} \right)$; 2) гидратационно-ионное равновесие в растворе между CO_2 (т. е. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$) и HCO_3' , характеризующее соотношением $\frac{\text{CO}_{2\text{раств}}}{\text{CO}_{2\text{равн}}}$ или величиной CO_2 агрессивной и 3) равновесием между CaCO_3 в растворе и в твердой фазе $\left(\frac{S'}{S''} \right)$.

Каждое из этих равновесий характеризует устойчивость карбонатной системы при данных условиях t° и P .

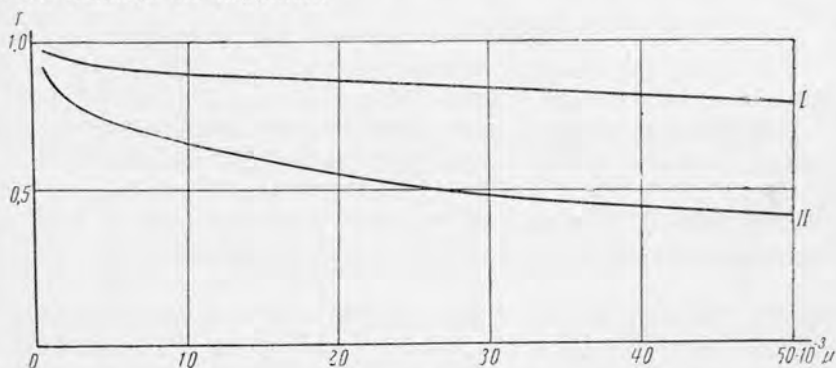
Поскольку в абсорбционном равновесии отношение $\frac{P_{\text{CO}_2 \text{ воды}}}{P_{\text{CO}_2 \text{ атм}}}$ для подавляющего большинства поверхностных вод суши намного выше единицы, то в качестве показателей, выражающих состояние карбонатной системы, наиболее характерны величина агрессивной CO_2 и степень насыщенности воды карбонатом кальция. Расчет этих характеристик дает возможность наиболее ясно представить качество воды с точки зрения карбонатного равновесия.

Расчет приводимыми ниже приемами возможен лишь для вод с минерализацией до 3—4 г/кг.

I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление коэффициентов активности

Расчет компонентов карбонатного равновесия выполняется на основе теории сильных электролитов. Однако надо иметь в виду, что расчет коэффициентов активности по формулам является до некоторой степени приближенным, а при сумме ионов свыше 3—4 г/л вообще не надежен.



Величины коэффициентов активностей в зависимости от ионной силы раствора
I — f' ; II — f'' .

Тем не менее сложность экспериментального определения коэффициентов активности для каждого случая вынуждает прибегать к подобному способу, так как без применения коэффициентов активности расчет по одним лишь аналитическим концентрациям повлек бы к несравненно большим погрешностям.

Коэффициент активности (f) изменяется в зависимости от ионной силы раствора, поэтому в качестве первого этапа расчета необходимо определить ионную силу раствора, а по ней, или с помощью уравнения Дебая — Гюккеля, или, пользуясь графиком (рисунок), составленным на основании этого уравнения, определять коэффициент активности f' или f'' .

Ионная сила μ рассчитывается следующим образом:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (z_i^2 c_i + z_n^2 c_n), \quad (1)$$

где

z — заряд иона;

c — ионная концентрация (концентрация в г/л, деленная на ионный вес).

Коэффициент активности иона (f) может быть вычислен по формуле, приводимой в теории сильных электролитов:

$$\lg f = -0,5 z^2 \frac{V_{\mu}^{-}}{1 + 0,33 \cdot 10^8 \cdot a V_{\mu}^{-}} + c_{\mu}, \quad (2)$$

где

z — валентность иона;

a — радиус иона (1—5 Å);

c — постоянная величина.

Таблица 1

Величины $f_{\text{HCO}_3'}$, $f_{\text{CO}_3''}$, $f_{\text{Ca}^{2+}}$ и $(f')^2 \cdot f'' = f_{\text{ср}}$ в зависимости от ионной силы μ

μ	$f_{\text{HCO}_3'}$	$f_{\text{CO}_3''}$, $f_{\text{Ca}^{2+}}$	$(f')^2 \cdot f'' =$ $= f_{\text{ср}}$	μ	$f_{\text{HCO}_3'}$	$f_{\text{CO}_3''}$, $f_{\text{Ca}^{2+}}$	$(f')^2 \cdot f'' =$ $= f_{\text{ср}}$
0,001	0,97	0,89	0,84	0,009	0,91	0,69	0,57
0,002	0,95	0,81	0,73	0,010	0,90	0,66	0,53
0,003	0,94	0,78	0,69	0,015	0,88	0,60	0,46
0,004	0,93	0,75	0,64	0,020	0,87	0,57	0,43
0,005	0,93	0,75	0,64	0,025	0,85	0,52	0,37
0,006	0,92	0,72	0,61	0,030	0,84	0,50	0,35
0,007	0,92	0,72	0,61	0,040	0,83	0,47	0,32
0,008	0,91	0,69	0,57	0,050	0,81	0,43	0,28

Для облегчения вычислений в табл. 1 приведены величины f для одно- и двухзарядных ионов, рассчитанных по формуле (2). При этом для сходных по заряду ионов радиусы приняты одинаковыми, что мало отражается на результатах вычисления, а величина c , имеющая значение лишь при высоких значениях ионной силы ($\mu > 0,2$), принята равной 0.

2. Введение поправок к величине рН

Если измерение рН проводилось электрометрически, то соответствующую ему величину рН подставляют непосредственно в формулу для расчета.

Если значение рН определено колориметрическим методом, то в найденную величину рН нужно ввести поправки.

1. Температурная поправка учитывает температурное изменение рН буферного раствора (при отклонении его температуры в мо-

мент определения от температуры, при которой электрометрически была определена величина рН буфера), изменение константы диссоциации индикатора от температуры в момент взятия пробы до момента определения и изменение рН исследуемой воды при отклонении ее температуры от температуры в момент взятия пробы.

$$\Delta_p = \delta (t_b - 18) + \beta (t_w - t'_w), \quad (3)$$

где

Δ_p — температурная поправка по Паличу;

t_b — температура буфера в момент определения рН;

t_w — температура исследуемой воды в момент взятия пробы;

t'_w — температура исследуемой воды в момент определения;

18 — стандартная температура, при которой обычно производится измерение рН;

δ, β — эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение рН буфера и воды при изменении температуры воды на 1°.

Эти коэффициенты для индикаторов тимоловый синий, крезоловый красный и феноловый красный при борно-боратных буферных смесях, согласно данным С. В. Бруевича и Б. А. Скопинцева [1], стр. 31], приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения эмпирических коэффициентов для расчета температурных поправок

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

2. Солевая поправка устраняет ошибку, возникающую под влиянием различной концентрации ионов в исследуемой воде и буферных растворах (изменение соотношения форм индикатора при разной ионной силе, влияние солей на оптическую абсорбцию форм индикатора и пр.). Солевые поправки должны быть привязаны к определенным буферным системам [2]. В табл. 3 приведены солевые поправки для маломинерализованных вод при определении рН с помощью борно-боратных буферных растворов.

Для индикатора тимоловый синий, который обычно применяется в случае высоких величин рН, можно пользоваться теми же

Таблица 3

Солевые поправки для маломинерализованных вод

Минерализация, мг/л	Индикатор		Минерализация, мг/л	Индикатор	
	бромтимоловый синий	крезоловый красный		бромтимоловый синий	крезоловый красный
50	+0,21	+0,27	800	+0,12	+0,02
100	+0,20	+0,15	900	+0,11	+0,01
200	+0,18	+0,10	1000	+0,11	0,00
300	+0,17	+0,08	1500	+0,09	-0,015
400	+0,15	+0,06	2000	+0,08	-0,03
500	+0,14	+0,05	2500	+0,06	-0,05
600	+0,13	+0,04	3000	+0,05	-0,06
700	+0,12	+0,03			

поправками, что и для крезолового красного, так как по своему строению эти индикаторы близки.

3. Кроме указанных выше поправок, в определенную колориметрическим методом величину рН, используемую для расчета карбонатной системы, нужно ввести еще поправки, в результате которых величина рН приводится к *in situ* воды и учитываются некоторые другие поправки.

Формула, выражающая величину рН со всеми поправками, имеет следующий вид:

$$pH'' = pH + \alpha (18 - t_w) + 0,04 + \Delta pK_2, \quad (4)$$

где

рН — величина, определенная колориметрическим методом с внесенными солевой и температурной поправками [формула (3)];

$\alpha (18 - t_w)$ — поправка, введением которой учитывается температурное изменение константы индикатора буферных растворов (α для тимолового синего равно 0,008, для крезолового красного — 0,009, для бромтимолового синего и фенолового красного — 0,007);

t_w — температура воды в момент взятия пробы;

0,04 — разность между pH'' и рН;

ΔpK_2 — изменение степени показателя второй константы диссоциации угольной кислоты (вводится только для расчетов с применением K_2) (табл. 4).

Таблица 4

Значения величины ΔpK_2 для расчета pH

t°	ΔpK_2	t°	ΔpK_2	t°	ΔpK_2	t°	ΔpK_2	t°	ΔpK_2	t°	ΔpK_2
0	0,23	6	0,15	12	0,07	18	0	24	-0,07	30	-0,14
2	0,20	8	0,12	14	0,05	20	-0,02	26	-0,09	32	-0,16
4	0,17	10	0,10	16	0,02	22	-0,04	28	-0,12	34	-0,18

3. Константы диссоциации угольной кислоты и произведение активностей $aCa^{++} \cdot aCO_3^{--}$

Величины констант первой ступени (K_1) и второй ступени (K_2) диссоциации угольной кислоты, а также константа произведения активностей S_{CaCO_3} несколько различны у разных исследователей, определявших их.

Приводим величины констант при различных температурах, наиболее достоверные, по нашему мнению, при расчетах карбонатной системы (табл. 5).

Таблица 5

Значения констант диссоциации угольной кислоты K_1 [6] и K_2 [3] и произведения активностей S_{CaCO_3} [4] при различных температурах

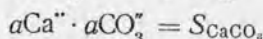
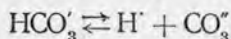
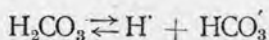
Константа	Температура, $^\circ C$						
	0	5	10	15	20	25	30
$K_1 \cdot 10^{-7}$	2,65	3,04	3,43	3,80	4,16	4,45	4,71
$K_2 \cdot 10^{-11}$	1,87	2,19	2,52	2,88	3,32	3,79	4,40
$S \cdot 10^{-9}$	4,40	4,75	4,30	4,00	3,60	3,27	2,85

II. РАСЧЕТЫ СИСТЕМЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ $CO_2 - HCO_3^-$

1. Расчет равновесной CO_2

Каждой концентрации ионов HCO_3^- и Ca^{++} в воде соответствует определенная величина растворенной CO_2 , которая зависит от констант равновесия (K_1 , K_2 и S_{CaCO_3}). Ее называют равновесной CO_2 . Она может быть вычислена на основании совместного решения уравнений, характеризующих диссоциацию первой и второй ступеней

угольной кислоты и произведение активностей:



Решив совместно указанные выше три уравнения относительно CO_2 , получим следующее выражение для равновесной CO_2 :

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_2}{K_1 \cdot S} (f')^2 [\text{HCO}_3']^2 f'' [\text{Ca}^{++}]. \quad (5)$$

Сравнение равновесной CO_2 с CO_2 , найденной анализом, позволяет качественно решить, может ли данная вода растворять твердый CaCO_3 (CO_2 воды $>$ CO_2 равновесной), или, наоборот, выделять его (CO_2 равновесная $>$ CO_2 воды), или же, наконец, равновесие будет устойчивым (CO_2 равновесной = CO_2 по анализу).

Пример. Рассчитать концентрацию равновесной CO_2 для воды следующего состава (в мг-экв/л):

Cl'	SO_4''	HCO_3'	Ca^{++}	Mg^{++}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
0,19	0,33	3,16	1,97	1,24	0,48

Температура воды равна $20,1^\circ\text{C}$; $\text{CO}_2 = 8,0$ мг/л.

$$\mu = \frac{1}{2} (0,19 + 4 \cdot 0,165 + 3,16 + 4 \cdot 0,985 + 4 \cdot 0,62 + 0,48) \cdot 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-3}.$$

По табл. 4 определяем f' и f'' ; они соответственно равны 0,93 и 0,75. Значения констант берем из табл. 5.

$$[\text{CO}_2] = \frac{3,32}{4,16 \cdot 3,60} 10^5 (0,93)^2 \cdot (3,16 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,75 \cdot 0,985 \cdot 10^{-3} \cdot 44 \cdot 10^{-3} = 6,16 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л}.$$

Поскольку содержание CO_2 в данной воде (8,0 мг/л) выше рассчитанной равновесной, то, очевидно, вода может растворить некоторое количество твердого CaCO_3 .

2. Расчет агрессивной CO_2

Агрессивной CO_2 называется та часть растворенной CO_2 , находящейся в избытке против равновесной, которая при переводе твердого CaCO_3 в раствор будет непосредственно израсходована на реакцию. Следовательно, в растворе CO_2 избыточная против равновесной может быть подразделена на две части: агрессивную CO_2 , непосредственно переходящую в HCO_3' при растворении CaCO_3 , и CO_2 , которая должна остаться в растворе для увеличения равновесной CO_2 , возросшей соответственно новому равновесию при уве-

личившейся концентрации ионов HCO_3' и Ca'' . Так, в предыдущем примере из избыточного количества CO_2 ($8 - 6,16 = 1,84 \text{ мг/л}$) лишь часть его вступит в реакцию с CaCO_3 .

Расчет агрессивной CO_2 представляет большое значение, количественно характеризуя: 1) степень агрессивности воды, 2) величину агрессивной CO_2 , т. е. увеличение концентрации HCO_3' в воде и 3) количество CaCO_3 , могущее растворяться в данной воде.

Если предположить, что начальные концентрации $[\text{HCO}_3']_0$ и $[\text{Ca}'']_0$ при наличии агрессивной CO_2 изменились до $[\text{HCO}_3']$ и $[\text{Ca}']$, то эти изменения пропорциональны количеству агрессивной угольной кислоты, вступившей в реакцию с CaCO_3 . Это сказалось на изменении концентрации HCO_3' , а также Ca'' и CO_2 .

$$\text{или} \quad [\text{CO}_2]_0 - [\text{CO}_2] = \frac{[\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0}{2} \quad (6)$$

$$[\text{CO}_2] + \frac{[\text{HCO}_3']}{2} - \left([\text{CO}_2]_0 + \frac{[\text{HCO}_3']_0}{2} \right) = 0. \quad (7)$$

В момент наступления равновесия, как отмечалось уже выше, двуокись углерода находится в равновесии с HCO_3' и Ca'' , определяем константами равновесия первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты и произведением активностей для карбоната кальция.

Если подставить в уравнение (7) уравнение (5), то получим:

$$\frac{K_2}{K_1 \cdot S} (f')^2 (f'') [\text{HCO}_3']^2 [\text{Ca}''] + \frac{[\text{HCO}_3']}{2} - \left(\frac{[\text{HCO}_3']_0}{2} + [\text{CO}_2]_0 \right) = 0. \quad (8)$$

При растворении карбоната кальция в раствор переходит на каждый моль Ca'' два моля HCO_3' , поэтому до и после реакции справедливо соотношение:

$$[\text{Ca}'']_0 - \frac{[\text{HCO}_3']_0}{2} = [\text{Ca}'] - \frac{[\text{HCO}_3']}{2}. \quad (9)$$

Подставляя значение $[\text{Ca}']$ из уравнения (9) в уравнение (8) и деля последнее на $\frac{K_2}{K_1 \cdot S} (f')^2 (f'')$, получаем:

$$[\text{HCO}_3'] + (2 [\text{Ca}'']_0 - [\text{HCO}_3']_0) [\text{HCO}_3']^2 + \frac{[\text{HCO}_3'] \cdot K_1 \cdot S}{K_2 \cdot (f')^2 (f'')} - \frac{(2 [\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3']_0) K_1 \cdot S}{K_2 \cdot (f')^2 (f'')} = 0. \quad (10)$$

Коэффициент $\frac{K_2}{K_1 \cdot S}$ можно заменить через $K_{\text{ср}}$, а $(f')^2 f''$ через $f_{\text{ср}}$. Значения этих средних коэффициентов для определенных температур и ионных сил приведены в табл. 1 и 6. Полученное уравнение является полным кубическим уравнением типа:

$$x^3 + ax^2 + bx - c = 0,$$

где

$$a = 2[\text{Ca}^{++}]_0 - [\text{HCO}_3']_0;$$

$$b = \frac{1}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}};$$

$$c = \frac{2[\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3']_0}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}} \quad [1, \text{стр. 160}].$$

Значение x , соответствующее $[\text{HCO}_3']$, находится путем подстановки различных величин в уравнение до тех пор, пока соответствующая величина не удовлетворит его.

Разность $[\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0$ выражает количество грамм-молей, на которое увеличилась концентрация HCO_3' в растворе при установлении нового равновесия.

Следовательно, количество агрессивной CO_2 рассчитывается следующим образом:

$$\text{CO}_2 \text{ агр} = ([\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0) \cdot 22 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

Количество растворившегося CaCO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = ([\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0) \cdot 50 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

Увеличение концентрации ионов Ca^{++} :

$$\text{Ca}^{++} = ([\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0) \cdot 20 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

Увеличение концентрации HCO_3' :

$$\text{HCO}_3' = ([\text{HCO}_3'] - [\text{HCO}_3']_0) \cdot 61 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

При незначительной разнице между $[\text{HCO}_3']$ и $[\text{HCO}_3']_0$ для получения большей точности расчет следует повторить, приняв $f_{\text{ср}}$ для того значения μ , которое будет при новом равновесии.

Пример. Определить количество агрессивной двуокиси углерода в воде со следующим химическим составом (в мг-экв/л):

Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ '	Ca"	Mg"	Na' + K'
0,10	0,31	1,49	1,21	0,62	0,07

$\text{CO}_2 = 3,73 \text{ мг/л} = 0,0848 \cdot 10^{-3}$ з-моля. Температура воды равна $21,8^\circ\text{C}$. По табл. 1 определяем $f' = 0,94$; $f'' = 0,79$; $f_{\text{ср}}$, а также $K_{\text{ср}}$ (табл. 6). Все известные величины подставляем в уравнение (10):

$$x^3 + (2 \cdot 0,61 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + \frac{x}{0,24 \cdot 10^5 \cdot 0,69} - \frac{(2 \cdot 0,0848 + 1,49) \cdot 10^{-3}}{0,24 \cdot 10^5 \cdot 0,69} = 0;$$

$$x^3 - 0,27 \cdot 10^{-3} x^2 + 5,9 \cdot 10^{-5} x - 10 \cdot 10^{-8} = 0.$$

Подбирая значение x , получаем: $x = 1,74 \cdot 10^{-3}$.

$$\text{CO}_{2\text{агр}} = (1,74 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot 22 \cdot 10^3 = 5,5 \text{ мг/л.}$$

Растворилось CaCO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = (1,74 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^3 = 12,5 \text{ мг/л.}$$

Концентрация HCO_3' увеличилась на:

$$\text{HCO}_3' = (1,74 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot 61 \cdot 10^3 = 15,2 \text{ мг/л.}$$

Таблица 6

Значение коэффициента $\frac{K_2}{K_1 \cdot S} \cdot 10^5 = K_{\text{ср}}$ при различных температурах

	Температура, °C						
	0	5	10	15	20	25	30
$\frac{K_2}{K_1 \cdot S} \cdot 10^5 = K_{\text{ср}}$	0,16	0,15	0,17	0,19	0,22	0,26	0,33

3. Расчет равновесных концентраций HCO_3' и Ca'' при изменении CO_2 до определенной величины

Рассмотренный выше расчет концентраций ионов HCO_3' и Ca'' при новом установившемся равновесии в присутствии твердого CaCO_3 может быть упрощен, если известна заранее равновесная концентрация CO_2 . Это может иметь место, например, при изменении CO_2 в воде до равновесия с атмосферой, или при пропускании через воду воздуха с определенным $p\text{CO}_2$. В этом случае концентрации HCO_3' и Ca'' могут как увеличиться (растворение CaCO_3), так и уменьшиться (выделение в осадок CaCO_3).

В основе расчета лежит уравнение, выражающее зависимость между равновесной двуокисью углерода, Ca'' и HCO_3' , которые должны находиться в равновесии.

Если обозначить через CO_2 равновесную концентрацию CO_2 , которая установится при наступлении нового равновесия, через Ca'' и HCO_3' первоначальные концентрации этих ионов, а через x изменение ионной концентрации Ca'' , то при новом равновесии

в случае уменьшения CO_2 и выпадения из раствора CaCO_3 будет справедливо соотношение:

$$\begin{aligned}\text{CO}_2 &= \frac{K_2}{K_1 \cdot S} (f')^2 (f'') [\text{HCO}_3' - 2x]^2 [\text{Ca}'' - x] = \\ &= K_{\text{cp}} \cdot f_{\text{cp}} [\text{HCO}_3' - 2x]^2 [\text{Ca}'' - x].\end{aligned}\quad (11)$$

В случае же увеличения CO_2 и растворения CaCO_3 соответственно изменится лишь знак при x :

$$\text{CO}_2 = K_{\text{cp}} \cdot f_{\text{cp}} [\text{HCO}_3' + 2x]^2 [\text{Ca}'' + x].\quad (12)$$

Решение кубического уравнения, которое получится при преобразовании, очень сложно. Значительно легче найти значение x подбором величины, удовлетворяющей уравнению.

Определив x , находим те количества Ca'' и HCO_3' , которые должны были бы выделиться из раствора в виде CaCO_3 или раствориться. Разности $[\text{HCO}_3' - 2x]$ и $[\text{Ca}'' - x]$ будут соответствовать равновесным концентрациям гидрокарбонатных ионов и ионов кальция.

Пример. Определить равновесные концентрации HCO_3' и Ca'' в воде при условии, что $p\text{CO}_2$ воды равно $p\text{CO}_2$ атмосферы. Химический состав воды (в мг-экв/л):

Cl'	SO_4''	HCO_3'	Ca''	Mg''	$\text{Na}' + \text{K}'$
0,60	1,08	2,72	2,07	1,00	1,33

Температура воды 20°C .

Рассчитываем ионную силу μ :

$$\mu = \frac{1}{2} (0,60 + 4 \cdot 0,54 + 2,72 + 4 \cdot 1,035 + 4 \cdot 0,5 + 1,33) \cdot 10^{-3} = 6,48 \cdot 10^{-3}.$$

По табл. 1 и 6 находим соответствующие коэффициенты. Растворимость CO_2 в воде при температуре 20°C равна 1689 мг/л при парциальном давлении, равном 1 [5], а при давлении 0,00033 атм (содержание CO_2 в атмосфере составляет 0,033%) равна $1689 \cdot 0,00033 = 0,557$ мг/л $= 0,0127 \cdot 10^{-3}$ г-мол.

Подставляем все известные нам величины в уравнение (12):

$$0,0127 \cdot 10^{-3} = 0,22 \cdot 10^5 \cdot 0,43 (2,72 - 2x)^2 \cdot 10^{-3} (1,035 - x) \cdot 10^{-3}$$

или

$$1,589 \cdot 10^{-9} = x^3 - 3,75 \cdot 10^{-3} x^2 + 4,885 \cdot 10^{-6} x; \quad x = 0,475 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, $0,475 \cdot 10^{-3}$ г-мол Ca'' и $0,950 \cdot 10^{-3}$ г-мол HCO_3' должны были бы выделиться из раствора в виде CaCO_3 . Тогда равновесные количества будут:

$$\text{Ca}'' = (1,035 - 0,475) \cdot 10^{-3} \text{ г-мол} = 0,560 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол.}$$

$$\text{HCO}_3' = (2,72 - 0,950) \cdot 10^{-3} \text{ г-мол} = 1,770 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол.}$$

III. РАСЧЕТ НАСЫЩЕННОСТИ ВОДЫ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Состояние насыщенности природной воды по отношению к карбонату кальция определяет возможность выделения из раствора осадка. Поэтому характеристика степени пересыщения воды карбонатом кальция весьма важна при изучении геохимических, гидробиологических процессов, а также при использовании воды для технических целей.

Для характеристики насыщенности природной воды карбонатом кальция наиболее удобным показателем является отношение величины произведения активностей $S = a_{Ca^{++}} \cdot a_{CO_3^{--}}$, найденной для данной воды, к принятой для $CaCO_3$ на основании экспериментальных определений (S_{f^0}). Вода с отношением $S'/S_{f^0} = 1$ имеет нормальное насыщение $CaCO_3$. При отношении больше 1 вода пересыщена карбонатом кальция, если же оно менее единицы, то вода не насыщена им.

Исследования и соответствующие расчеты позволяют считать, что воды рек при содержании гидрокарбонатных ионов свыше 120 мг/л и рН выше 8,0 пересыщены $CaCO_3$. Реки с содержанием HCO_3' менее 60 мг/л при любых величинах рН, встречающихся в реках, будут всегда не насыщены карбонатом кальция.

1. Расчет содержания карбонатных ионов

В качестве первого этапа для расчета надо по концентрации гидрокарбонатных ионов и величине рН рассчитать концентрацию карбонатных ионов. Поэтому, несмотря на исключительно малое содержание в природных водах карбонатных ионов ($\sim 10^{-6}$ г-моля/л), определение их имеет существенное значение.

Непосредственное определение карбонатных ионов возможно только в водах, имеющих рН выше 8,3. При более низких значениях рН определение ионов CO_3^{--} возможно только расчетом.

В основе расчета содержания карбонатных ионов лежит формула:

$$CO_3^{--} = \frac{Alk \cdot K_2}{2K_2 + \frac{f''}{f'} aH^+} \quad (13)$$

Эта формула выводится на основании уравнения второй степени диссоциации угольной кислоты:

$$K_2 = \frac{aH^+ \cdot f'' \cdot [CO_3^{--}]}{f' \cdot [HCO_3']} \quad (14)$$

и уравнения, определяющего величину щелочности (Alk) в мг-экв/л:

$$\text{Alk} = \text{HCO}_3' + 2\text{CO}_3'' \quad (15)$$

Пример. Рассчитать концентрацию карбонатных ионов в воде при температуре 22,8°С со следующим химическим составом (в мг-экв/л):

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Cl}' & \text{SO}_4'' & \text{HCO}_3' & \text{Ca}'' & \text{Mg}'' & \text{Na}' + \text{K}' \\ 0,25 & 0,96 & 2,30 & 2,51 & 0,93 & 0,07 \end{array}$$

Определяем ионную силу μ , которая для данного случая равна $5,005 \cdot 10^{-3}$. Ей соответствует $f' = 0,93$ (см. табл. 1).

Величина рН с введенными солевой и температурной поправками равна 8,07. По формуле (4) и, используя данные табл. 4, определяем раН, которая равна $8,02$. Находим по величине раН значение $a\text{H}'$. Оно равно $0,95 \cdot 10^{-8}$.

Рассчитываем концентрацию карбонатных ионов по формуле (13):

$$\text{CO}_3'' = \frac{2,30 \cdot 10^{-3} \cdot 3,57 \cdot 10^{-11}}{7,14 \cdot 10^{-11} + 0,8 \cdot 0,95 \cdot 10^{-8}} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ г-мол.}$$

2. Расчет насыщенности воды карбонатом кальция

Для расчета необходимо знать концентрации Ca'' , CO_3'' (в г-мол), а также коэффициент активности f'' и величину произведения активностей S_{CaCO_3} при соответствующей температуре (см. табл. 5).

Вычисление выполняется по уравнению

$$\frac{[\text{Ca}''] [\text{CO}_3''] (f'')^2}{S_{\text{CaCO}_3(t^*)}} = S'/S_{t^*} \quad (16)$$

Пример. Рассчитать степень насыщенности воды карбонатом кальция. Ионная сила μ равна $5,005 \cdot 10^{-3}$; содержание кальция равно $1,26 \cdot 10^{-3}$ г-мол; концентрация карбонатных ионов — $10,7 \cdot 10^{-6}$ г-мол. При указанной ионной силе коэффициент активности f'' равен 0,74 (рис. 1). По табл. 4 определяем величину S_{CaCO_3} при температуре 22,8°С; она равна $3,4 \cdot 10^{-9}$.

Подставляем эти величины в формулу (16) и находим:

$$\frac{10,7 \cdot 10^{-6} \cdot 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot (0,74)^2}{3,4 \cdot 10^{-9}} = 2,18.$$

Следовательно, данная вода пересыщена карбонатом кальция в 2,18 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. А лек и н. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеониздат, 1954 г., стр. 31.
2. О. А. А лек и н, Н. И. М и к е й и О. К. С о к о л о в а. К определению солевых поправок при колориметрическом определении pH. Труды ГТИ, 1950 г., вып. 25/79, стр. 78—83.
3. K. Buch, H. W. Harwey, H. Wattenberg u. S. Gripenberg. Ueber das Kohlensauresystem im Meerwasser. Rapp. et Proc.— Verb. des Reunions, 1932, Bd. LXXIX.
4. H. Wattenberg. Calciumkarbonat und Kohlensauregehalt des Meerwassers, Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Dampfer «Meteor» 1925—1927, 1933, Bd. VIII, Berlin und Leipzig.
5. О. А. А лек и н. Общая гидрохимия. Л., Гидрометеониздат, 1948 г., стр. 19.
6. K. Harned a. K. Davis. The ionisation constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solution from 0 to 50°. J. Am. Chem. Soc., 1943, vol. 65, pp. 2030.

А. Д. Семенов и И. В. Буслер

УСИЛИТЕЛЬ ПОСТОЯННОГО ТОКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЕЛИЧИНЫ pH СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Предлагаемый усилитель собран на электрометрическом двойном тетроде 2Э2П по компенсационной схеме [1—4].

Сущность компенсационной схемы заключается в следующем. Две половины лампы — электрометрический первый тетрод и второй тетрод с двумя сопротивлениями образуют мост Уитстона, в диагональ которого включен гальванометр. Электрометрический тетрод выполняет функцию усилителя измеряемого тока, а вторая половина лампы — второй тетрод служит сопротивлением, эквивалентным сопротивлению первого тетрода, причем изменение питающих схему напряжений (анода и накала) вызывает одинаковое изменение сопротивления обеих половин лампы. Следовательно, при некотором изменении напряжения батареи в процессе работы усилителя баланс моста не нарушается. Благодаря этому дрейф нуля гальванометра значительно уменьшается, что позволяет повысить точность измерений усиливаемого тока.

Схема усилителя изображена на рис. 1.

Питание усилителя осуществляется с помощью одной батареи из 10 кадмиево-никелевых аккумуляторов (напряжение 12,5 в, емкость 22 а·ч.).

Напряжение питания через общий выключатель «Вк» и реостат R_1 поступает на делитель напряжения $R_2 - R_6$, с которого подается на накал лампы, сетку пространственного заряда C_1 и на управляющую сетку электрометрической половины лампы (сетку № 2 первого тетрода). Отрицательное смещение на сетку № 2 второго тетрода регулируется при помощи переменного сопротивления R_7 . В качестве анодных нагрузок служат сопротивления R_8 , R_9 и сопротивления R_{10} и R_{11} , используемые одновременно для установки нуля прибора (R_{10} — грубая, R_{11} — тонкая настройка). Между анодами лампы включен зеркальный гальванометр, шунтируемый сопротивлением R_{12} .

При помощи переключателя P_1 вход усилителя может быть

соединен со стеклянным электродом (положение 1), либо заземлен для установки нуля прибора (положение 2), либо в цепь сетки электрометрического тетрода может быть включено сопротивление порядка 10^8 ом для проверки величины сеточного тока (положение 3).

Усилитель собирают в металлическом кожухе размером $15 \times 11 \times 14$ см с наклонной передней панелью. Лампу вместе с керамическим переключателем Π_1 и сопротивлением R_{13} помещают в герметичный металлический отсек, закрывающийся крышкой с патроном, заполненным силикагелем. Эти меры необходимы для того, чтобы защитить лампу от влияния электрических и магнитных полей, от света и атмосферной влаги. Перед установкой лампы в прибор ее промывают в дистиллированной воде и в смеси спирта и эфира (1 : 1), а затем сушат в сушильном шкафу при температуре $60-70^\circ \text{C}$.

Для удобства регулировки и налаживания прибора сопротивления R_1 и R_2 выведены на переднюю панель усилителя. Напряжение накала лампы контролируется вольтметром, присоединенным к выведенным на заднюю стенку корпуса прибора двум клеммам (клеммы контроля — Кк). В качестве шунта гальванометра R_{12} удобно использовать магазин сопротивлений КМС-6. Все сопротивления в усилителе проволочные. Регистрирующим прибором служит зеркальный гальванометр типа М-21-1 с постоянной $C_i = 1,2 - 3,2 \cdot 10^{-10}$ а/мм/м.

Для достижения возможно большей стабильности усилителя весьма существенными являются проверка и выбор ламп с близкими параметрами обоих тетродов. Эту проверку можно производить, используя схему, изображенную на рис. 2.

Напряжение на делителе R_2-R_3 подбирают при помощи сопротивления R_1 таким образом, чтобы падение напряжения на нити накала составляло 1,5 в. Потенциометром на сетки C_2 первого и второго тетродов подают напряжение 3,5 в. Лампу считают пригодной, если при изменении отрицательного напряжения на сетках C_2 пер-

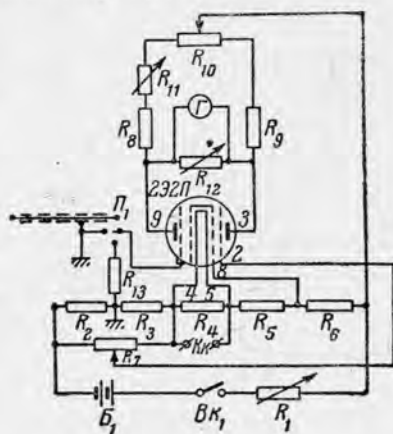


Рис. 1. Схема усилителя.

Π_1 — переключатель; B_1 — батарея; BK_1 — выключатель; Kk — клеммы контроля напряжения; 232П — лампа 232П; Γ — гальванометр. R_1 — 15 ом; R_2 — 12 ом; R_3 — 56 ом; R_4 — 62 ом; R_5 — 36 ом; R_6 — 39 ом; R_7 — 200 ом; R_8 — 30 ком; R_9 — 30 ком; R_{10} — 5 ком; R_{11} — 200 ом; R_{12} — КМС-6; R_{13} — $1 \cdot 10^4$ ом.

вого и второго тетродов в пределах от 3 до 4 b сохраняется равенство анодных токов I_1 и I_2 .

Налаживание усилителя производят непосредственно в рабочей схеме потенциометрической установки (рис. 3). Для этого измерительную ячейку отключают и вход усилителя через сопротивление 10^8 ом, соответствующее сопротивлению ячейки, соединяют с клеммой $+X$ потенциометра. Переключатель Π_1 ставят в положение 2 (вход усилителя заземлен), вводят шунт R_{12} (см. рис. 1), ручки

установки нуля ставят в средние положения, включают питание и реостатом R_1 устанавливают напряжение накала, равное 1,5в.

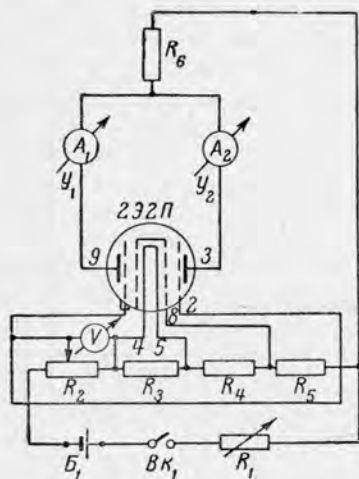


Рис. 2. Схема для проверки и отбора ламп.

B_1 — батарея; BK_1 — выключатель; V — вольтметр; 2Э2П — лампа 2Э2П. R_1 — 15 ом; R_2 — 68 ом; R_3 — 34 ома; R_4 — 39 ом; R_5 — 15 ком; A_1, A_2 — микроамперметры (100 мка).

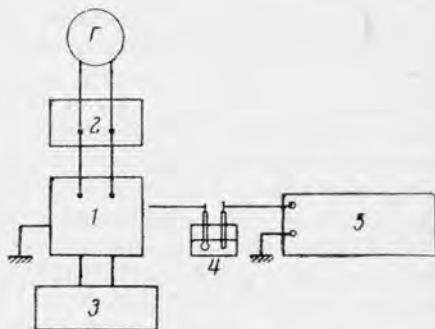


Рис. 3. Блок-схема потенциометрической установки.

Γ — усилитель; 2 — шунт КМС-6; 3 — батарея аккумуляторов 12,5 в; 4 — измерительная ячейка; 5 — потенциометр ППТВ-1; G — зеркальный гальванометр

Напряжение контролируют вольтметром, подключенным к клеммам контроля K_k . Постепенно выводя шунт и вращая потенциометр R_7 , устанавливают нуль гальванометра. При этом на сетке C_2 второго тетрода устанавливается необходимое отрицательное смещение.

Для определения чувствительности прибора переключатель Π_1 ставят в положение 1, с потенциометра ППТВ-1 на вход усилителя подают известное напряжение, и о чувствительности судят по показанию гальванометра. При величине сопротивления шунта, равном 20 ком, чувствительность составляет около 0,05 мв на деление шкалы

гальванометра, т. е. порядка 0,001 единицы рН, а дрейф нуля не превышает 0,25 мв в час. Однако вследствие возможных колебаний показаний гальванометра, вызванных влиянием изменений температуры, переменных магнитных полей и т. п., практически прибор обеспечивает точность измерений 0,25 мв (0,005 единицы рН).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Шинтльмейстер. Электронная лампа как прибор для физических измерений. М.—Л., Гостехиздат, 1949 г.
2. А. М. Бонч-Бруевич. Применение электронных ламп в экспериментальной физике. М., Гостехиздат, 1955 г.
3. Н. О. Чечик. Усилители постоянного тока. Зав. лаб., 1948 г., № 4, стр. 423—431.
4. Г. И. Берлеев. Усилители постоянного тока. Усп. физ. наук, 1953 г., т. XLIX, вып. 1, стр. 93—123.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ РАДИОАКТИВНОСТИ ПО β -ИЗЛУЧЕНИЮ

Описываемый метод позволяет определять общую активность природных вод порядка 10^{-12} *кюри/л* в водах с малой и средней минерализацией (3,5—4 *г/л*).

Главное внимание направлено на повышение чувствительности детектора излучения, что достигается применением специального приспособления, которое улучшает геометрию препаратов и делает ее близкой к 2π . Приспособление описано ниже.

Определение общей активности вод ведется по β -излучению при помощи торцовых счетчиков. Радиометрированию подвергаются сухие остатки, получающиеся при выпаривании исследуемой воды.

Определение радиоактивности производится относительным методом путем сравнения активности исследуемого образца с активностью эталонных препаратов.

Точность определений находится в сильной зависимости от удельной активности (активность единицы объема) исследуемых вод и от времени измерения радиоактивности препаратов. Чем выше удельная активность воды и чем дольше радиометрируется препарат, тем меньше погрешность определения.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РАДИОМЕТРИРОВАНИЯ

Объем проб для определения общей радиоактивности воды зависит от их удельной активности и минерализации. Для маломинерализованных вод (50 *мг/л* и меньше) необходимо отбирать пробы объемом 1—1,5 *л*, для вод с повышенной минерализацией (2,5—3 *г/л*) достаточно взять 0,15—0,20 *л*. Если удельная активность вод повышенная (10^{-10} *кюри/л* и более), для анализа также достаточно иметь 0,1—0,2 *л*. При удельной активности исследуемых вод меньше 10^{-11} *кюри/л* описываемый метод применим для вод с минерализацией не выше 3,5—4 *г/л*. При большей минерализации воды поглощение β -излучения в слое сухого остатка становится настолько большим, что приходится прибегать к радиохимическому анализу.

При отборе проб во избежание возможной адсорбции радиоактивных веществ на стенках стеклянной посуды рекомендуется подкислять воду азотной или соляной кислотой до кислой реакции по метилоранжу [1, 2]. Однако при определении радиоактивности взвешенных веществ такая добавка кислоты будет растворять часть их и изменять соотношение между растворенными и взвешенными веществами. При изучении распределения общей радиоактивности между растворенными и взвешенными веществами лучше отбирать пробы в посуду, предварительно трижды сполоснутую отбираемой водой. В этом случае сорбция практически не имеет места [3]. Для повторного использования посуду моют 10%-ным раствором соляной кислоты.

Радиоактивность взвешенных веществ проще всего определять по разности между активностью фильтрованной и нефилтрованной воды. Для предотвращения адсорбции фильтр предварительно должен быть насыщен микрокомпонентами путем фильтрования через него некоторой порции анализируемой воды (порядка 0,2–0,3 л), которая затем отбрасывается [3].

При определении радиоактивности воды, обусловленной долгоживущими нуклидами, хранение проб в течение дней и недель практически не влияет на результаты измерения, тогда как в случае изучения активности короткоживущих изотопов продолжительность хранения проб имеет очень важное значение. В последнем случае необходимо вносить поправки на распад.

Исследуемые пробы воды выпариваются досуха во взвешенных фарфоровых чашках емкостью 200–250 мл. Если объем выпариваемой воды значительно превышает емкость чашки, то используют приспособление, изображенное на рис. 1. Выпаривание ведется на песчаной бане с дополнительным обогревом лампой типа ЗС-3. При выпаривании воды нужно обязательно следить за тем, чтобы не происходило бурного вскипания проб. После окончания выпаривания колбу споласкивают несколько раз 15–20 мл дистиллированной воды, которую затем добавляют к содержимому чашки. Необхо-



Рис. 1. Приспособление для выпаривания проб воды

димо обратить особое внимание на то, чтобы со стенок колбы были смыты все пузырьки пены, которая образуется при выпаривании, так как есть указания [4] о хороших флотационных свойствах пены. В противном случае могут произойти потери радиоактивности.

Сухой остаток в чашке высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при 110°C . После этого при помощи скребка (скальпель, ланцет, писчее перо) сухой остаток соскабливают со стенок чашки, растирают в той же чашке пестиком, обернутым калькой, и тщательно перемешивают. Из полученной однородной массы готовят препараты для радиометрирования.

Чашку и пестик моют раствором 10%-ной соляной кислоты, споласкивают дистиллированной водой и сушат. После этой обработки они могут использоваться снова.

СЧЕТНАЯ АППАРАТУРА И ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ РАДИОМЕТРИРОВАНИЯ

В качестве счетного прибора может быть использована любая установка, предназначенная для измерений радиоактивности при помощи газовых счетчиков, например, установки типа Б, Б-2, ДП-100 («Тобол») и др. Для защиты счетчика от космического излучения могут быть применены широко распространенные серийные свинцовые домики типа ИФХАН-2 или ЗС. В качестве детектора излучения рекомендуются торцовые счетчики типа Т-25БФЛ.

В целях максимального увеличения чувствительности метода пришлось отказаться от приготовления препаратов на стандартных алюминиевых мишенях и сконструировать специальные приспособления для радиометрирования. Чертеж приспособления приведен на рис. 2. В том случае, если вместо счетчика Т-25БФЛ будут использованы другие типы торцовых счетчиков, габариты деталей приспособления будут другими, нежели приведенные на рис. 2. При этом также может измениться чувствительность метода.

Главной частью приспособления является массивная втулка — корпус из плексигласа, на внешней поверхности которой сделана винтовая нарезка (рис. 2, деталь 1). Радиометрируемый материал помещают во внутренний канал втулки, куда затем вводят шток из дюрала, предназначенный для уплотнения препарата (рис. 2, деталь 2)*. При радиометрировании этот шток удерживается в неподвижном состоянии с помощью кусочка пластилина. С торца отверстие внутреннего канала закрывают тонкой органической пленкой. При отсутствии ее можно заменить папиросной бумагой или тонкой восковой. Эта пленка, через которую ведется радиометри-

* В этом приспособление сходно с источниками, применяемыми В. П. Шведовым с сотрудниками (Радиохимия, 1962 г., т. IV, вып. 1, стр. 110—116).

рование, крепится при помощи съемного бронзового колечка (рис. 2, деталь 3).

Верхняя часть втулки имеет выступ, который погружается в счетчик, за счет чего сильно увеличивается телесный угол, и геометрия препарата становится близкой 2π . Взаимное расположение приспособления и торцового счетчика показано на рис. 3.

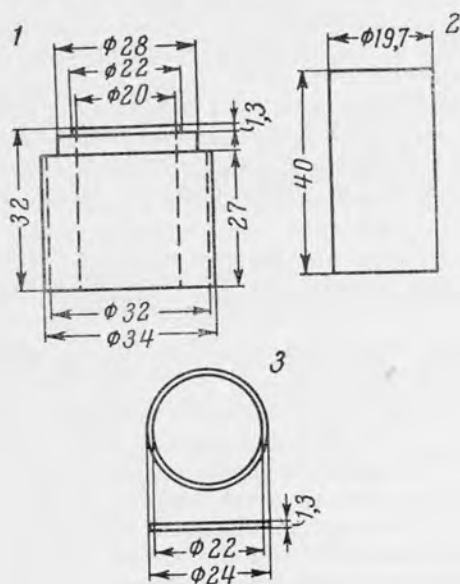


Рис. 2. Чертеж деталей приспособления для радиометрирования препаратов при помощи торцового счетчика Т-25БФЛ

1 — втулка-корпус (плексиглас); 2 — шток (дюраль); 3 — кольцо для крепления тонкой пленки (бронза).

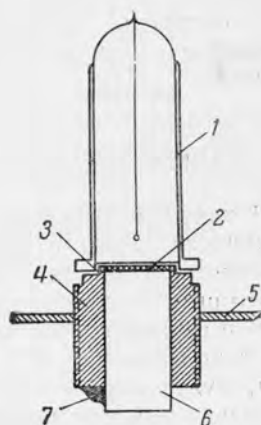


Рис. 3. Взаимное расположение торцового счетчика и приспособления для радиометрирования препаратов (схема)

1 — счетчик; 2 — препарат, отделенный от окна счетчика тонкой пленкой; 3 — кольцо для крепления пленки; 4 — втулка-корпус; 5 — держатель; 6 — шток; 7 — кусочек пластмассы, удерживающий шток в неподвижном состоянии.

Чтобы выступ втулки не мог прорвать слюдяное окно счетчика, втулка имеет плечики, которые упираются во внешнюю металлическую оправку счетчика и ограничивают глубину погружения втулки в счетчик. Следует отметить, что внутренний канал втулки и шток должны быть тщательно отполированы. Это делается в целях облегчения дезактивации приспособления при многократном его использовании.

Приспособление с помещенной в него навеской радиометрируемого вещества ввинчивают в держатель (рис. 3, деталь 5) и вставляют в защитный домик. Держатель представляет собою прямоугольную пластину из плексигласа толщиной 4—5 мм, в центре которой имеется отверстие с резьбой, соответствующей нарезке на внешней поверхности втулки.

Для получения максимального телесного угла нужно вплотную приблизить препарат к счетчику завинчиванием втулки до упора. Габариты держателя не приводятся, так как они определяются типом домика и используемого торцового счетчика.

Сконструированное приспособление позволяет получать образцы с хорошей геометрией. Препараты имеют одинаковую толщину по всей площади, поскольку радиометрируемый материал сверху ограничен туго натянутой пленкой, а снизу плоской подошвой штока.

КАЛИБРИРОВАНИЕ СЧЕТЧИКОВ И ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве эталонных излучателей при измерении осколочной активности разными авторами использовались Tl^{204} [5], Sr^{90} [1] или смесь осколков деления урана определенного возраста [6]. Некоторые исследователи [2, 4, 7] использовали естественный радиоактивный изотоп калия K^{40} . Однако следует подчеркнуть, что при использовании K^{40} , в чем мы имели возможность убедиться сами, будут в ряде случаев получаться заниженные результаты, поскольку максимум энергии β -частиц K^{40} приходится на 1,32 Мэв, тогда как на практике преобладает излучение с более низкими значениями энергий.

Эталонные препараты готовят следующим образом. В фарфоровую чашку емкостью 50—100 мл берут навеску в 2—3 г сухого остатка воды. К ней добавляют 2—3 мл эталонного радиоактивного раствора, которым располагают исследователи. Лучше всего использовать эталоны из Sr^{90} или суммы осколков деления. Удельная активность этого раствора должна быть точно известна (например, определена с помощью 4 π -счетчика) и составлять 2 000—5 000 расп/мин на 1 мл. При добавлении эталонного раствора нужно тщательно следить за тем, чтобы раствор не смачивал стенки чашки, а впитывался сухим остатком воды. Раствор лучше добавлять постепенно небольшими порциями по 0,25—0,50 мл, выжидая после прибавления каждой порции раствора 30—40 мин. В противном случае будут происходить потери эталонного вещества, и результаты калибрования окажутся неверными.

После высыхания до воздушно-сухого состояния эталонный образец должен быть тщательно перемешан, чтобы радиоактивное

вещество равномерно распределялось во всем объеме взятого остатка воды. Из полученной массы готовят препараты для калибрования. Для этой цели берут серию навесок в интервале 20—600 мг, отличающихся по весу друг от друга на 30—50 мг. С их помощью определяют коэффициент эффективности счетчика.

В том случае, если калибрование счетчика проводится по K^{40} , берут серию навесок сульфата калия (х. ч.) в том же интервале, что и при изготовлении других эталонов (20—600 мг). Вычисление абсолютной активности каждой навески сульфата калия (в расп/мин) производится из расчета, что 1 мг природной смеси изотопов калия дает 1,8 расп/мин.

Применение в качестве эталонного препарата хлорида калия [2] (уд. в. 1,99) дает более заниженные результаты, чем в случае использования сульфата калия (уд. в. 2,67), так как поглощение β -излучения в слое хлорида калия значительно меньше поглощения в сухих остатках воды, что было подтверждено опытами.

Для каждого счетчика с помощью эталонных препаратов строят кривую зависимости коэффициента эффективности счетчика от величины навески (или толщины слоя в $мг/см^2$) радиометрируемого образца. Коэффициент эффективности счетчика f показывает, какая доля излучения регистрируется счетчиком при данной величине навески (или толщине слоя препарата в $мг/см^2$), и рассчитывается по формуле:

$$f = \frac{n_{\text{эт}} - n_{\text{ф}}}{n_{\text{эт. абс}}}, \quad (1)$$

где $n_{\text{эт}}$ — скорость счета эталонного препарата, имп/мин;

$n_{\text{ф}}$ — скорость счета фона, имп/мин;

$n_{\text{эт. абс}}$ — абсолютное число распадов, происходящее в эталонном препарате за единицу времени, расп/мин.

Типовая калибровочная кривая торцового счетчика приведена на рис. 4. По оси абсцисс откладывают величины навесок эталонных препаратов, по оси ординат — значения коэффициента эффективности.

С помощью полученных калибровочных кривых в дальнейшем производят расчет активности исследуемых вод. Время от времени следует проверять ход калибровочных кривых и при необходимости делать соответствующие поправки.

Методика счета эталонных и исследуемых препаратов не рассматривается — она достаточно подробно разбирается в руководствах [8—9].

После окончания радиометрирования втулки моют 3%-ным раствором соляной кислоты, а штоки 96%-ным спиртом. Затем все детали приспособления споласкивают дистиллированной водой

и сушат. Пленочное окошко заменяют после каждого измерения. После такой обработки приспособление можно использовать для повторных измерений радиоактивности.

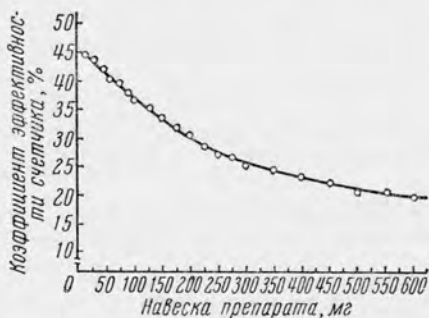


Рис. 4. Типовая кривая зависимости коэффициента эффективности счетчика от величины навески препарата.

Для расчета удельной активности воды, обусловленной естественным K^{40} , нужно умножить величину $0,8 \cdot 10^{-12}$ кюри на концентрацию калия (в мг/л).

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА АКТИВНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ ВОД

Радиоактивность радиометрируемых препаратов рассчитывается по формуле

$$A = \frac{n_{\text{пр}} - n_{\text{ф}}}{2,22 \cdot f} \cdot 10^{-12} \text{ кюри}, \quad (2)$$

где

$n_{\text{пр}}$ — скорость счета препарата без вычета фона, имп/мин;

$n_{\text{ф}}$ — скорость счета фона, имп/мин;

f — значение коэффициента эффективности для радиометрируемой навески.

Удельная активность воды (активность 1 л воды) $A_{\text{уд}}$ находится по формуле:

$$A_{\text{уд}} = \frac{A}{v} \text{ кюри/л}, \quad (3)$$

где

A — активность препарата, найденная по формуле (2);

v — объем воды, содержащий радиометрируемую навеску, л.

Согласно теории ошибок [8—9], **точность одиночного измерения слабоактивного препарата**, когда скорость счета препарата незначительно превосходит скорость счета фона, характеризуется

средней квадратичной ошибкой Δn_1 :

$$\Delta n_1 = \pm \sqrt{\frac{n_{\text{пр}}}{t_{\text{пр}}} + \frac{n_{\text{ф}}}{t_{\text{ф}}}}, \quad (4)$$

где

$n_{\text{пр}}$ — скорость счета препарата без вычета фона, имп/мин;

$t_{\text{пр}}$ — время измерения препарата, мин.;

$n_{\text{ф}}$ — скорость счета фона, имп/мин;

$t_{\text{ф}}$ — время измерения фона, мин.

При измерении активности несколько раз за равные промежутки времени формула для расчета средней квадратичной ошибки Δn имеет вид:

$$\Delta \bar{n} = \pm \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{n}_{\text{пр}} - n_{\text{пр}, i})^2}{i(i-1)} + \frac{\sum_i (\bar{n}_{\text{ф}} - n_{\text{ф}, i})^2}{i(i-1)}}, \quad (5)$$

где

$\bar{n}_{\text{пр}}$ — среднее значение скорости счета всех i измерений препарата, имп/мин;

$n_{\text{пр}, i}$ — скорость счета каждого отдельного измерения препарата, имп/мин;

$\bar{n}_{\text{ф}}$ — среднее значение скорости счета всех i измерений фона, имп/мин;

$n_{\text{ф}, i}$ — скорость счета каждого отдельного измерения фона, имп/мин.

Кроме $\Delta \bar{n}$, характеризующей среднее или стандартное отклонение, различают еще два вида ошибок: вероятную и действительную. Обе эти ошибки связаны со средним отклонением соотношениями:

вероятная ошибка равна $0,674 \Delta \bar{n}$, (6)

действительная ошибка равна $1,64 \Delta \bar{n}$. (7)

Величина относительной квадратичной ошибки измерения δ (в процентах) определяется по формуле:

$$\delta = \pm \frac{\Delta \bar{n}}{\bar{n}} \cdot 100, \quad (8)$$

где

$\Delta \bar{n}$ — среднее квадратичное отклонение, найденное по формуле (5);

$\bar{n}$ — средняя скорость счета препарата за вычетом фона, имп/мин.

Для разработанной методики минимальное превышение над уровнем фона, еще позволяющее высказать определенное суждение о величине активности препарата, составляет 1 имп/мин. Это превы-

шение определяется условием, что средняя скорость счета препарата за вычетом фона должна быть не менее трехкратной средней ошибки, определенной по формуле (5).

Примеры расчета

1. Пример расчета величины коэффициента эффективности счетчика. Для приготовления эталонных препаратов взято 3 г сухого остатка воды, добавлено 3 мл стандартного раствора, 1 мл которого дает 5000 расп/мин. Тогда 1 мг готовой эталонной массы имеет абсолютную активность $\frac{15000}{3000} = 5$ расп/мин.

Рассчитываем коэффициент эффективности счетчика для эталонной навески 500 мг. Абсолютное число распадов в этой навеске $n_{\text{эт. абс}} = 2500$ расп/мин ($5 \text{ расп/мин} \times 500 \text{ мг}$). При радиометрировании оказалось, что средняя скорость счета эталонного препарата $\bar{n}_{\text{эт}} = 570$ имп/мин, средняя скорость счета фона $\bar{n}_{\text{ф}} = 20,0$ имп/мин. Тогда коэффициент эффективности счетчика $\bar{f}$, рассчитанный по формуле (1) для навески 500 мг, будет равен $\bar{f} = \frac{570 - 20,0}{2500} = 0,22$ (т. е. 22%).

Аналогично производится расчет значений $\bar{f}$ и для других эталонных препаратов. Полученные результаты используются для построения кривой, показанной на рис. 4.

2. Пример расчета удельной активности исследуемой воды. Проба воды объемом 1 л сконцентрирована выпариванием досуха. Вес сухого остатка, содержащегося в этом объеме, 0,556 г. Радиометрированию подвергается навеска 0,500 г; объем воды, содержащий радиометрируемую навеску, $v = \frac{0,500}{0,556} = 0,90$ л.

Сделано 6 измерений активности и фона. Получены следующие результаты: $n_{\text{пр. 1-6}} = 30,2; 30,1; 30,4; 29,8; 30,0; 29,7$ имп. мин. $n_{\text{ф. 1-6}} = 20,5; 19,9; 19,8; 19,9; 19,7; 20,2$ имп/мин. Для определения абсолютной активности препарата использован эталон из Sr^{90} .

Определяем среднюю скорость счета препарата $\bar{n}_{\text{пр}} = 30,0$ имп/мин; средняя скорость счета фона $\bar{n}_{\text{ф}} = 20,0$ имп/мин. По калибровочной кривой находим, что навеске 0,500 г отвечает значение коэффициента эффективности счетчика $\bar{f} = 0,22$. Активность препарата A находим по формуле (2):

$$A = \frac{30,0 - 20,0}{2,22 \cdot 0,22} \cdot 10^{-12} = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ кюри.}$$

Удельную активность воды рассчитываем по формуле (3):

$$A_{\text{уд}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-11}}{0,90} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ кюри/л по Sr}^{90}.$$

3. Пример расчета ошибок определения активности. Средняя квадратичная ошибка $\Delta \bar{n}$, рассчитанная по формуле (5), равна:

$$\left(\frac{(30,0 - 30,2)^2 + (30,0 - 30,1)^2 + (30,0 - 30,4)^2 + (30,0 - 29,8)^2}{6(6 - 1)} \right)^{1/2} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(30,0 - 30,0)^2 + (30,0 - 29,7)^2}{6(6-1)} + \frac{(20,0 - 20,5)^2 + (20,0 - 19,9)^2}{6(6-1)} + \\
& + \frac{(20,0 - 19,8)^2 + (20,0 - 19,9)^2 + (20,0 - 19,7)^2 + (20,0 - 20,2)^2}{6(6-1)} \Big)^{1/2} = \\
& = \pm \sqrt{\frac{0,2^2 + 0,1^2 + 0,4^2 + 0,2^2 + 0,3^2 + 0,5^2 + 0,1^2 + 0,2^2 + 0,1^2 + 0,3^2 + 0,2^2}{30}} = \\
& = \pm 0,16 \approx \pm 0,2 \text{ имп/мин},
\end{aligned}$$

тогда относительная квадратичная ошибка, согласно формуле (8), будет равна:

$$\delta = \pm \frac{0,2}{30,0 - 20,0} \cdot 100 = \pm 2\%.$$

Необходимая аппаратура, посуда и реактивы

(Перечень дан из расчета на одно определение)

1. Счетная установка типа Б,Б-2, ДП-100 и др. со свинцовым домиком типа ИФХАН-2, ЗС и др.
2. Приспособления (рис. 2) для радиометрирования препаратов—2 шт.
3. Аналитические или технические весы 1-го класса.
4. Сушильный шкаф для высушивания сухих остатков до постоянного веса.
5. Песчаная баня для выпаривания проб воды.
6. Электрическая лампа для сушки типа ЗС-3.
7. Штативы лабораторные (металлические) — 2 шт.
8. Колба емкостью 1—1,5 л с пробкой, в которую вставлена изогнутая стеклянная трубка диаметром 9—10 мм (рис. 1).
9. Фарфоровая чашка емкостью 200—250 мл.
10. Фарфоровая чашка емкостью 50—100 мл*.
11. Тигельные щипцы.
12. Скребок для снятия сухого остатка (скальпель, писчее перо).
13. Пестик фарфоровый для растирания сухих остатков.
14. Калька для обертывания пестика.
15. 3%-ный и 10%-ный растворы соляной кислоты, около 50 мл.
16. 96%-ный этиловый спирт, 15—20 мл.

* Если используется калиевый эталон, то чашка емкостью 50—100 мл не нужна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Малов, В. Ф. Орешко и М. А. Пинигин. Исследование радиоактивности воды и донных осадков городских прудов. Гигиена и санитария, 1958 г., № 10, стр. 28—32.
2. В. М. Куприянова и Е. С. Романова. Предварительные данные по характеристике радиоактивности воды открытых водоемов и возможности их загрязнения за счет некоторых сточных вод. Гигиена и санитария, 1958 г., № 10, стр. 71—72.
3. В. Я. Еременко. К вопросу об определении микроэлементов в природных водах. Гидрохимические материалы, 1959 г., том. XXIX, стр. 242—247.
4. С. М. Драчев и А. А. Былинкина. Загрязнение радиоактивными веществами поверхности водоемов. Медицинская радиология, 1960 г., № 6, стр. 54—58.
5. A. G. Wheler, S. A. Reynolds and W. A. Brooksbank. Tal-
lium as a Reference Standard for Beta Radioactivity. J. Am. Water Works Assoc., 1954, vol. 46, No 1, pp. 79—81.
6. В. П. Шведов, В. А. Блинов, Л. И. Гедеев и Е. П. Анкудинов. Радиоактивные выпадения в окрестностях Ленинграда. Атмосферная энергия, 1958 г., т. 5, вып. 5, стр. 577—582.
7. А. А. Былинкина. К методике определения искусственных радиоактивных изотопов в поверхностных водах. Лабораторное дело, 1958 г., № 4, стр. 41—45.
8. В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина и З. А. Соколова. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. М., Изд-во АН СССР, 1955 г.
9. Ан. Н. Несмеянов, В. И. Баранов, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко и Ю. А. Приселков. Практическое руководство по радиохимии. М., Госхимиздат, 1956 г.

ВЫДЕЛЕНИЕ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ ОТПРЕССОВЫВАНИЕМ И ЗАМЕЩЕНИЕМ СПИРТОМ

Описываемые ниже методы выделения горных растворов применимы к образцам плотных осадочных пород с небольшой естественной влажностью.

В большинстве случаев из пород с влажностью 10—3% (для известняков даже 2—1,5%) горные растворы могут быть выделены отпрессовыванием при давлениях до 10 000 кг/см².

К породам, горные растворы которых выделить отпрессовыванием не удастся, может быть применен метод отпрессовывания с предварительным небольшим увлажнением при давлении 3000—5000 кг/см².

Методы отпрессовывания, особенно с предварительным увлажнением, не пригодны для выделения горных растворов из пород, содержащих растворимые соли (гипс, ангидрит и др.). В этом случае применим метод замещения спиртом и только к породам, обладающим достаточно хорошей фильтрационной способностью.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ ОТПРЕССОВЫВАНИЕМ

Для выделения горных растворов из образцов осадочных пород с влажностью 10—3%, когда требуется давление до 10 000 кг/см², применяют прибор усовершенствованной конструкции, изготовленный из особо прочной стали [1]. Схема этого прибора изображена на рис. 1. Цилиндр 1, наружный диаметр которого 135 мм, внутренний диаметр 30 мм, высота 160 мм, изготовлен из инструментальной (штамповой) стали 3Х2В9, термически обработанной до твердости 400—450 единиц по шкале НВ. Поршни и поддонник (детали 2, 5, 6 и 8) изготовлены из стали ШХ-15 и термически обработаны до твердости $R_c=60$.

Для уплотнения верхнего поршня 2 применяют прокладки из эбонита 3 и резины или фторопласта 4. Уплотнение нижнего поршня 5 достигается резиновым кольцом 7. Пистон 6, прикрываю-

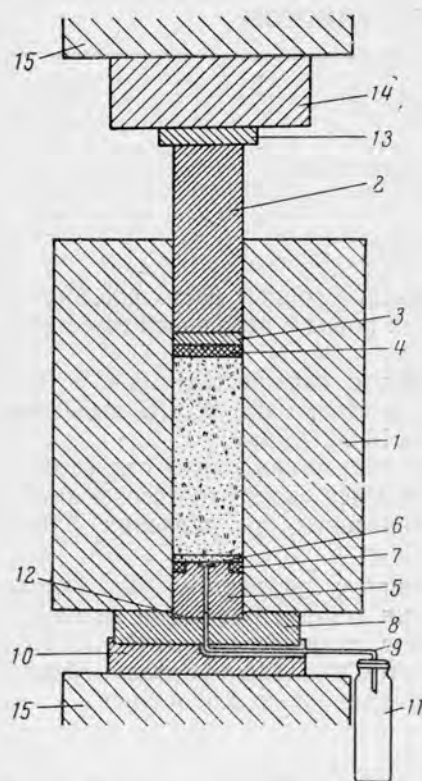


Рис. 1. Прибор для выделения растворов отпрессовыванием с предварительным увлажнением.

1 — цилиндр; 2 — верхний поршень; 3 — эбонитовая прокладка; 4 — прокладка из резины или фторпласта; 5 — нижний поршень; 6 — поршень; 7 — резиновое уплотнение; 8 — поддонник; 9 — стальной капилляр; 10 — подставка; 11 — приемник; 12 — хлорвиниловая прокладка; 13 — прокладка из мягкой стали; 14 — цилиндр из каленой стали; 15 — площадки пресса. В 2—3 слоя марли и вновь покрывают несколько раз замазкой. В таком виде керн доставляют в лабораторию.

щий отверстие в нижнем поршне 5, имеет риски на нижней и боковой поверхности для стока раствора.

Поддонник 8 имеет центральное отверстие, в которое вставлен капилляр 9 из нержавеющей стали (от иглы к плевроаспиратору № 1590С) с наружным диаметром 1,5 мм. Под поддонником помещена подставка 10 из некаленной стали. На ее поверхности имеется радиальный желоб для выведения вбок иглы. Конец иглы вкладывается в пробку пенициллиновой склянки 11, служащей приемником. Уплотнение вывода иглы через поддонник достигается кружком хлорвинила 12, надетым на верхний конец иглы.

Отбор кернов

Образец породы, сразу после извлечения его из скважины, тщательно очищают ножом с поверхности от шлама. Для сохранения естественной влажности поверхность его покрывают специальной замазкой*.

К моменту подъема керна замазку расплавляют. Керн (очищенный с поверхности) опускают несколько раз в расплавленную замазку так, чтобы вся его поверхность была покрыта ею, затем заворачивают

* Готовится замазка следующим образом: в металлической посуде расплавляют 1 в. ч. канифоли, добавляют к ней 2 в. ч. парафина или церезина и затем 2 в. ч. битума. Расплавленную смесь тщательно перемешивают. При остывании смесь не должна трескаться.

Отпрессовывание растворов при естественной влажности

Образец породы осторожно вскрывают, откалывают кусок весом 100—150 г и, если образец необходимо сохранить, снова покрывают замазкой. Отобранную породу измельчают на кусочки размером около 1 см и загружают в предварительно собранный прибор для отпрессовывания (рис. 1). Для этого на поддонник 8 с подставкой 10, стальным капилляром 9 и уплотнением из хлорвинила 12 помещают нижний поршень 5, слегка смазанный по резиновому кольцу 7 графитовой смазкой (смесь графитового порошка с вазелином), и затем цилиндр 1. В прибор помещают гильзу из кальки (смазанную с наружной стороны графитовой смазкой), на дно — чистый кварцевый песок слоем 2 мм и 3—4 слоя фильтровальной бумаги. После этого в прибор для отпрессовывания помещают измельченную породу, которую по мере загрузки уплотняют стальным пестиком. Сверху породу закрывают резиновой 4 и эбонитовой 3 прокладками и поршнем 2. Поршень и прокладки для уменьшения трения также смазывают графитовой смазкой.

Прибор помещают на площадку пресса 15. Приемником для выделяющегося раствора служит пенициллиновая склянка, через пробку которой вкалывается игла 9, отводящая раствор (рис. 1).

Отпрессовывание производят на гидравлических прессах мощностью 50—100 т. Давление поднимают медленно по мере выделения раствора. При быстром увеличении давления нижние слои породы уплотняются и замедляют выделение раствора.

Продолжительность выделения раствора от нескольких дней до нескольких недель, иногда даже до 2 месяцев.

Отпрессовывание растворов при искусственном увлажнении

Выделить горные растворы из плотных осадочных пород с влажностью менее 3% даже при высоких давлениях не всегда представляется возможным. Поэтому для выделения горных растворов из глинистых пород с влажностью менее 3% и карбонатных пород (известняков) с влажностью менее 2% приходится применять небольшое предварительное увлажнение (не более 10%) с последующим отпрессовыванием при давлениях 3000—5000 кг/см² [2]. В этом случае применимы приборы с цилиндрами, изготовленными из нержавеющей стали 2Х13 без термической обработки. Наружный диаметр цилиндров равен 100 мм, остальные размеры и конструкция деталей те же, что и для описанного выше прибора.

Увлажнение породы можно применять только в тех случаях, когда порода не содержит растворимых солей.

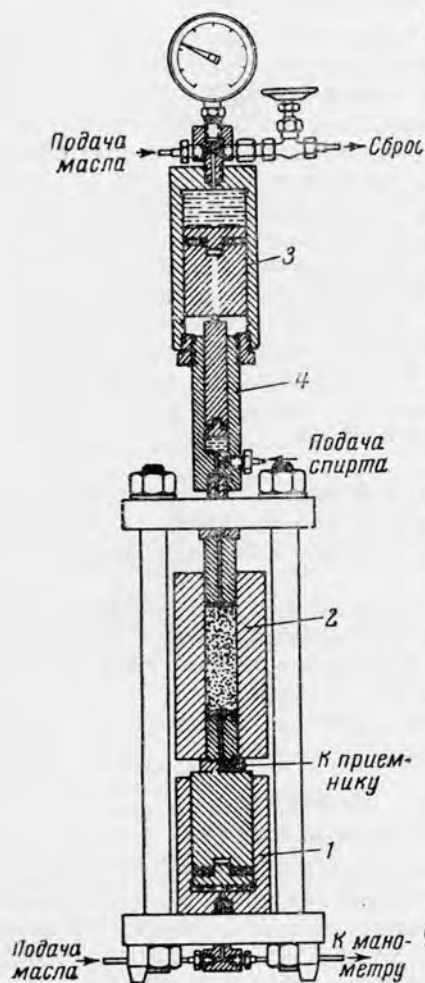


Рис. 2. Прибор для замещения растворов спиртом

1 — цилиндр гидравлического пресса; 2 — цилиндр с исследуемой породой; 3 — цилиндр низкого давления мультипликатора; 4 — цилиндр высокого давления мультипликатора.

Отобранную, как описано выше, породу измельчают, а затем растирают в ступке до частиц размером менее 0,25 мм. К растертой породе добавляют дистиллированную воду, не содержащую CO_2 , из расчета 10% на сухую породу. Смесь быстро и тщательно перемешивают и оставляют в плотно закрытом сосуде на сутки, после чего загружают в прибор для отпрессовывания. Процесс загрузки прибора и отпрессовывание раствора аналогичны описанным выше. Продолжительность отпрессовывания 3—4 дня.

Анализ как горных растворов, так и растворов, выделенных из увлажненной породы, производят полумикрометодами [3].

При расчете результатов анализа растворов, выделенных из увлажненной породы, учитывают дополнительное увлажнение:

$$x = \frac{c_1 \cdot a_2}{a_1},$$

где

x — концентрация определяемого иона при естественной влажности породы, мг-экв/л;

c_1 — концентрация того же иона, найденная при анализе, мг-экв/л;

a_2 — влажность на сухую (высушенную при 105—110°C) породу после увлажнения, %;

a_1 — естественная влажность на сухую породу (105—110°C), %.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЕМ СПИРТОМ

В тех случаях, когда песчаная или песчано-алевритовая порода, обладающая достаточно хорошей фильтрационной способностью, наряду с малым количеством влаги (5—10%) содержит растворимые соли (гипс, ангидрит и др.), применение для выделения горных растворов больших давлений, и тем более с предварительным увлажнением, исключается. Давление в этом случае не должно превышать 600—800 кг/см² [4].

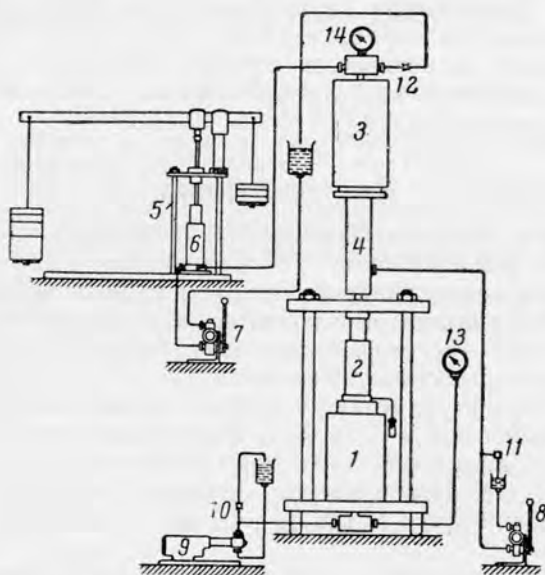


Рис. 3. Общая схема установки для замещения растворов спиртом.

1—4 — обозначения те же, что и на рис. 2; 5, 6, 7 — регулирующее устройство, где 5 — рычажный пресс, 6 — вспомогательный цилиндр, 7 — ручной насос; 8 — ручной насос для подачи спирта в цилиндр высокого давления (4); 9 — насос НЖР-1; 10—12 — вентили; 13 — манометр на 250 кг/см²; 14 — манометр на 100 кг/см².

Для выделения горных растворов из таких пород может быть использован метод замещения спиртом под давлением с применением специально сконструированного прибора [1]. Схемы прибора и установки изображены на рис. 2 и 3.

Нижняя часть прибора представляет собой гидравлический пресс (внутренний диаметр цилиндра 1 равен 80 мм), с помощью которого

производится предварительное уплотнение породы в цилиндре 2 и поддерживается давление на породу в процессе замещения.

Верхняя часть прибора — мультипликатор — состоит из цилиндра 3 большего внутреннего диаметра (80 мм), с маслом в качестве рабочей жидкости, и цилиндра 4 меньшего диаметра (30 мм), в котором находится спирт, прожимаемый через породу. Масло в верхний цилиндр подается ручным поршневым насосом (7, рис. 3), и его давление поддерживается постоянным с помощью регулирующего устройства (рис. 3). Это устройство состоит из рычажного пресса 5, оказывающего давление на масло во вспомогательном цилиндре 6, соединенном параллельно с верхним цилиндром 3 мультипликатора. По мере опускания рычага пресса (в процессе замещения) масло подкачивается ручным насосом 7. Цилиндр 2, в который помещается исследуемая порода, должен быть изготовлен из нержавеющей стали (2Х13 или 1Х18Н9Т).

Ход замещения

Отобранную, как указано выше (стр. 187), породу быстро измельчают на куски размером около 1 см и загружают в цилиндр 2.

Предварительно цилиндр 2 помещают на поддонник с поршнем и подставкой. На дно его насыпают чистый кварцевый песок слоем в 2 мм, помещают 3—4 слоя фильтровальной бумаги и затем (непосредственно в цилиндр) засыпают измельченную породу, которую по мере загрузки тщательно уплотняют вручную стальным пестиком. Сверху породы помещают опять 3—4 слоя фильтровальной бумаги, слой песка (2 мм) и затем поршень, который имеет центральное отверстие (1,5—2,0 мм) для подачи спирта. Цилиндр с породой 2 помещают в гидравлический пресс 1, где происходит дальнейшее уплотнение породы.

В зависимости от плотности и влажности породы давление предварительного уплотнения различно. Так, для плотных глинистых песчаников с влажностью 10—5% можно применять давления уплотнения 1000—1500 кг/см² продолжительностью 1—2 суток.

Слишком большое и длительное уплотнение затрудняет замещение раствора. В то же время недостаточное уплотнение может привести к «проскоку» спирта по трещинам.

После предварительного уплотнения на поршень цилиндра с породой 2 помещают цилиндр высокого давления мультипликатора 4, куда наливают 50—60 мл этилового спирта *. Спирт прожимают поршнем, давление на который оказывает масло, подаваемое в цилиндр меньшего давления 3 ручным насосом (7, рис. 3). Спирт прожимают под давлением 100—500 кг/см².

* Кроме того, спирт можно подавать в цилиндр 4 ручным насосом 8.

В процессе замещения давление прожимания спирта поддерживается постоянным регулирующим устройством (рис. 3).

Выделяющийся при замещении горный раствор необходимо собирать по фракциям (0,5 мл), каждый раз проверяя на отсутствие спирта. Реактивом на спирт служит азотнокислый раствор гексанитроцерата аммония, который дает с ним красное окрашивание (2—3 капли реактива на 1 каплю горного раствора).

Чувствительность реакции — 1% спирта в растворе.

Р е а к т и в готовят следующим образом: 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ растворяют в 250 мл 2 N раствора HNO_3 . Фракции горного раствора, не содержащие спирт, соединяют и анализируют [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. А. Крюков. К методике выделения горных растворов. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXIII, стр. 191—197.
2. П. А. Крюков и Л. И. Номикос. К методике выделения горных растворов. Тезисы докладов XIV Гидрохимического совещания. Новочеркасск, Гидрохимический ин-т АН СССР, 1960 г., стр. 23.
3. Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955 г.
4. П. Н. Цыба. Горные растворы района строительства Сталинградской ГЭС. Кандидатская диссертация. Новочеркасск, Гидрохимический ин-т АН СССР, 1958 г.

Г. А. Соломин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Предлагаемый метод определения окислительно-восстановительного потенциала (о.-в. потенциала, E_h) разработан применительно к осадочным породам с естественной влажностью 15—30%*. Применимость его к сильно сцементированным породам с меньшей влажностью нуждается в проверке.

Состояние элементов с переменной валентностью в подземных водах неразрывно связано с о.-в. состоянием вмещающих пород, которое определяется их минералогическим составом.

В связи с тем, что понятие о.-в. потенциала относится к жидкой фазе, при измерении о.-в. потенциала пород фактически измеряется о.-в. потенциал горных растворов. Получаемые в ходе измерений величины E_h отражают о.-в. состояние пород только в том случае, если растворы, пропитывающие породы, находятся в равновесии с минералами пород.

Определение о.-в. потенциала пород связано с рядом затруднений. Породы часто обладают значительной крепостью (степенью цементации) и имеют влажность, недостаточную для создания надежного контакта между раствором, пропитывающим породу, и электродами. Горные растворы пород (особенно находящихся в восстановленном состоянии) обычно имеют очень малую емкость о.-в. систем, поэтому даже сравнительно кратковременные воздействия на них посторонних факторов (например, кислорода воздуха) приводят к значительным изменениям их потенциала. Установлено, что метод непосредственного введения электродов в породу, находящуюся в естественном состоянии, дает верные результаты лишь в случае сильно окисленных или пластичных пород,

* Палеогеновые (бучакские и царичынские) песчано-алевритовые породы различной степени цементации из района строительства Волгоградской ГЭС и нижнемеловые глины из района строительства Саратовской ГЭС. Основными минералами, определяющими о.-в. состояние указанных пород, были пирит, сидерит и силикаты железа.

имеющих высокую влажность [1]. Определение о.-в. потенциала большинства пород, имеющих низкие величины E_h и заметную крепость, может быть выполнено только при условии их тщательной изоляции от кислорода воздуха в процессе измерений, разрыхления породы и искусственного увлажнения водой, лишенной растворенного кислорода.

При установлении потенциала электродов следует различать установление двух равновесий: между электродом и раствором, пропитывающим породу, и между раствором и минералами породы. Добавление воды ускоряет наступление первого равновесия, но нарушает второе. В связи с этим увлажнение измельченной породы должно быть по возможности небольшим (до состояния густой кашицы).

Одним из основных препятствий к быстрому установлению равновесия электрода с о.-в. системами среды является поглощенный платиной кислород, который лишь постепенно удаляется с электрода, окисляя прилегающие слои раствора. Влияние этого кислорода особенно сильно сказывается при измерениях в среде с низкими значениями E_h .

Часто используемая многими исследователями обработка электродов хромовой смесью приводит к ухудшению состояния поверхности платины, так как способствует дополнительному поглощению кислорода. Очистку электродов хромовой смесью (если она необходима) следует производить по возможности задолго до измерений и затем провести обработку, уменьшающую количество поглощенного платиной кислорода.

Количество поглощенного кислорода (а следовательно, и о.-в. емкость электродов) может быть снижено путем обработки электродов щелочью и различными восстановителями, а также путем ограниченной катодной поляризации*. Хранить электроды рекомендуется в растворе $\sim 1 N$ щелочи.

Ход определения

Ниже описаны четыре типа приборов для определения о.-в. потенциала пород в атмосфере азота. Первые три прибора могут применяться при определении о.-в. потенциала пород малой крепости, четвертый прибор является более универсальным.

Первый прибор (рис. 1) рассчитан на определение о.-в. потенциала пород в кернах [2]. Он представляет собой цилиндр из плексигласа 1 с пришлифованной плексигласовой крышкой 2, которая может

* Поляризации до определенного потенциала, величина которого должна примерно соответствовать (исходя из теоретических представлений) потенциалу породы данного минералогического состава. В ходе поляризации величина потенциала электродов контролируется с помощью потенциометра [1].

свободно вращаться. В крышке на одинаковом расстоянии от центра по углам правильного шестиугольника расположены шесть цилиндрических шлифов 3. В четырех из них укреплены три платиновых 4 и каломельный * электроды, в пятом — пробочное сверло 5 для прорезания отверстий в оболочке керна, в шестом — сверло для

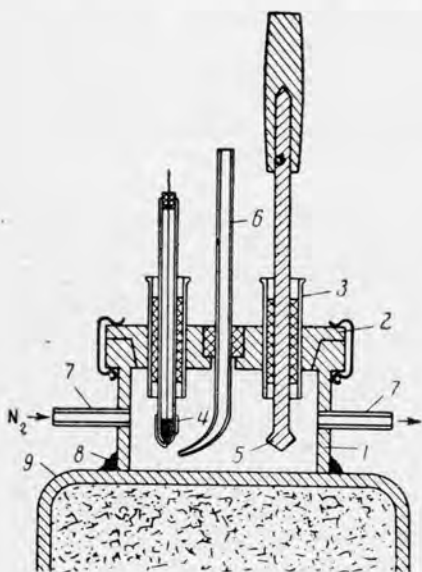


Рис. 1. Первый тип прибора для определения о.-в. потенциала пород.

1 — цилиндр из плексигласа; 2 — крышка; 3 — шлифы; 4 — платиновые электроды; 5 — сверло; 6 — трубка для давления воды; 7 — трубки для ввода и вывода азота; 8 — смесь парафина и битума; 9 — оболочка керна.

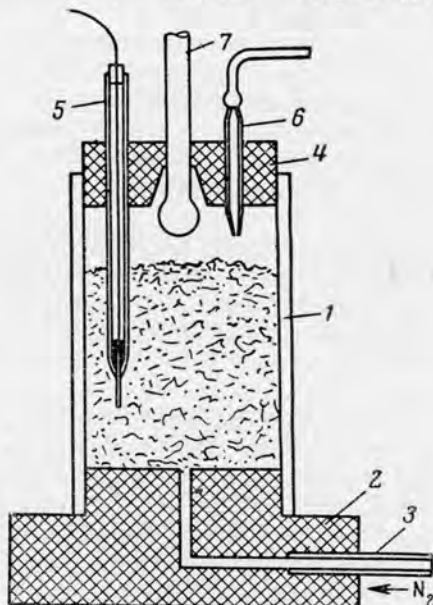


Рис. 2. Второй тип прибора для определения о.-в. потенциала пород.

1 — стеклянный цилиндр; 2, 4 — резиновые пробки; 3 — трубка для ввода азота; 3 — платиновые электроды; 6 — трубка для добавления воды; 7 — стеклянный пестик.

разрыхления породы 5. В центре крышки проходит трубка 6 для добавления обескислороженной воды. По бокам цилиндра имеются две трубки 7 для ввода и вывода азота.

При подготовке к измерениям прибор устанавливают на торец керна, и основание в местах соединения с керном заливают расплавленной смесью парафина и битума 8. После продувания прибора азотом производят последовательное вырезание в оболочке керна 9

* На рисунке не показан.

пробочным сверлом четырех отверстий, располагающихся под углами 60° от центра прибора, разрыхление породы в этих отверстиях и увлажнение ее обескислороженной водой. В образовавшуюся кашицу опускают электроды. В продолжение всей подготовки к измерениям и в начале измерений через прибор пропускают азот. Для предупреждения попадания в прибор воздуха трубку, выводящую из прибора азот, присоединяют к склянке Тищенко с суспензией $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

В случае толстых оболочек зерна (когда могут возникнуть затруднения при прорезании отверстий), перед установкой прибора срезают оболочку с прилегающим слоем породы, и срез быстро парафинируют.

Применение первого прибора позволяет совершенно исключить контакт породы с воздухом во время измерений. Недостатком его является малая прочность крепления на зерне.

Второй прибор наиболее прост по конструкции (рис. 2). Он состоит из толстостенного стеклянного цилиндра 1 и двух резиновых пробок 2 и 4. В нижней пробке 2, которая является основанием прибора, укреплена трубка 3 для ввода азота. В отверстие верхней пробки 4 вставлены три платиновых 5 и каломельный * электроды, трубка для добавления воды 6 и трубка для выхода азота*, присоединенная к склянке Тищенко с суспензией $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В центре верхней пробки укреплен стеклянный пестик 7.

При подготовке к измерениям исследуемую породу, вырезанную в форме цилиндра, помещают внутрь прибора, который закрывают верхней пробкой с укрепленными в ней электродами. После вытеснения из прибора воздуха породу измельчают пестиком при добавлении обескислороженной воды, и в кашицу отпускают электроды.

Ввиду того, что в данном приборе после внесения в него породы воздух занимает небольшой объем и для его вытеснения требуются незначительные количества азота, этот прибор удобно применять в полевых условиях.

Третий прибор (рис. 3) позволяет осуществлять перемешивание измельченной породы в процессе измерений, что значительно ускоряет установление равновесия между платиновыми электродами и породой.

Прибор состоит из двух толстостенных стеклянных стаканов. Из них внутренний 1 вмонтирован во внешний 2 с помощью центрирующего резинового кольца 3. Между стаканами помещен стеклянный цилиндр 4 (с диаметром, несколько превышающим диаметр внутреннего стакана), который укреплен в штативе 5. Сверху

* На рисунке не показаны.

цилиндр закрыт резиновой пробкой 6, в отверстия которой вставлены три платиновых 7 и каломельный электроды, трубка для ввода обескислороженной воды* и трубка 8 для продувания прибора азотом. В центре пробки укреплен стеклянный пестик 9. Стаканы с

помощью резиновой пробки 10 и резинового кольца 11 устанавливают на оси 12 редуктора электромотора.

Перед измерением о.-в. потенциала в промежутке между стаканами наливают насыщенный раствор NaCl с небольшим количеством TiCl_3 . Породу в форме небольшого цилиндра помещают во внутренний стакан. Прибор закрывают пробкой 6, в которую предварительно вставляют электроды, и производят продувание азотом. Азот выходит через слой запирающего раствора в промежутках между стаканами с цилиндром 4. После вытеснения воздуха породу измельчают пестиком при добавлении воды и в образовавшуюся кашу опускают электроды.

При вращении стаканов перемешивание породы осуществляется неподвижно укрепленными электродами. Скорость вращения — 20—30 об/мин. Измерения о.-в. потенциала производят при включенном электромоторе через 15 мин. после прекращения перемешивания.

Рис. 3. Третий тип прибора для определения о.-в. потенциала пород.

1, 2 — внутренний и внешний стеклянные стаканы; 3, 11 — резиновые кольца; 4 — стеклянный цилиндр; 5 — штатив; 6, 10 — резиновые пробки; 7 — платиновые электроды; 8 — трубка для продувания азота; 9 — стеклянный пестик; 12 — ось редуктора электромотора.

Четвертый прибор (рис. 4) конструкции П. А. Крюкова рассчитан на измельчение более крепких образцов пород [2]. Он состоит из ящмовой ступки 1, на которую надето резиновое кольцо 2 и массивный колпак из плексигласа 3. В колпаке с помощью резиновых или хлорвиниловых уплотнителей укреплены четыре

* На рисунке не показана

платиновых 4, каломельный* и копьеобразный стеклянный** 5 электроды, имеются две трубки 6 для ввода и вывода азота и трубки для добавления воды***. Трубка для вывода азота присоединена к склянке Тищенко с суспензией $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Сверху колпак закрыт резиновой грушей 7, в которую вмонтирован яшмовый пестик 8 с рукояткой 9. Для удаления воздуха из верхней части прибора в рукоятке пестика сделано отверстие 10 и укреплен клапан 11, пропускающий воздух только в одном направлении (из прибора).

Отдельные операции при работе с прибором протекают в следующем порядке: взятый из керна кусок очищенной с поверхности породы весом 100—120 г помещают в ступку, надевают колпак с укрепленными электродами и продувают прибор азотом. Электроды укрепляют так, чтобы не мешать движениям пестика. После вытеснения из прибора воздуха отверстие в рукоятке пестика

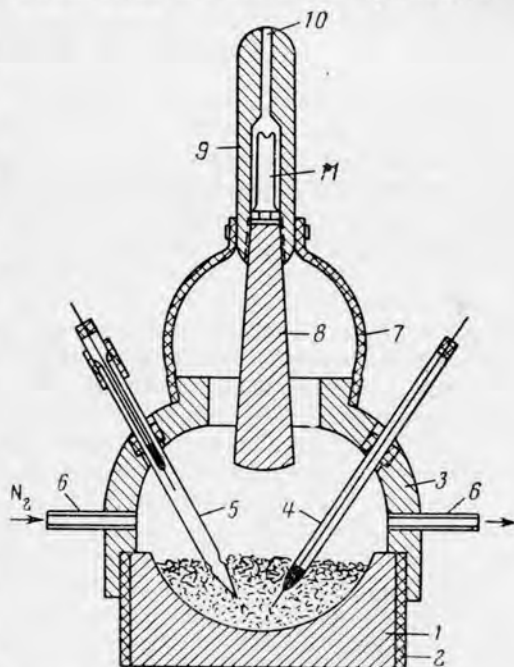


Рис. 4. Четвертый тип прибора для определения о.-в. потенциала пород.

1 — яшмовая ступка; 2 — резиновое кольцо; 3 — колпак из плексигласа; 4 — платиновые электроды; 5 — стеклянный электрод; 6 — трубки для ввода и вывода азота; 7 — резиновая груша; 8 — яшмовый пестик; 9 — рукоятка; 10 — отверстие; 11 — клапан.

закрывают, породу измельчают пестиком при добавлении воды, и в образовавшуюся кашицу опускают электроды.

* На рисунке не показан.

** Рядом опытов установлено, что измерение рН кашицы породы, продолжающееся 10—15 мин. (включая измельчение породы), не требует изоляции породы от воздуха. Поэтому стеклянный электрод может быть заменен платиновым.

*** На рисунке не показаны.

Через определенные промежутки времени последовательно измеряют э. д. с. цепи, образованной каждым из электродов с каломельным электродом, и вычисляют среднюю э. д. с. цепи, после чего находят E_h :

$$E_h = E_{\text{калом}} - E_{\text{цепи}}.$$

Измерения производят с помощью потенциометра с ламповым усилителем.

Каломельные электроды хранят в насыщенном растворе KCl. При длительных измерениях E_h пород иногда наблюдаются изменения потенциала каломельных электродов. Поэтому после таких измерений производят проверку потенциала использованных каломельных электродов по одному электроду, который служит в качестве стандартного и в других измерениях не применяется *. Если отклонение превышает 5 мв, производят замену насыщенного раствора KCl в трубке электрода и вносят поправку при расчете E_h .

Приготовление воды, лишенной растворенного кислорода, хранение и дальнейшее ее использование производят с помощью азота. Азот перед использованием в приборах очищают от кислорода пропуская через трубку с медью, нагретой до 500° С.

Хорошим изолирующим материалом для предохранения образцов пород от окисления и высыхания является смесь парафина и битума (1 : 1) (толщина покрытия ~ 1 см).

При определении о.-в. потенциала пород, находящихся в восстановленном состоянии, потенциал электродов устанавливается в пределах 1—2 мв (даже с применением соответствующей обработки электродов) только через 5—15 суток **.

Определение о.-в. потенциала пород в атмосфере азота с применением рассмотренных приборов позволяет получить (при достаточной продолжительности измерений) надежные и достаточно воспроизводимые результаты. Максимальное расхождение потенциала при продолжительном измерении E_h одного и того же образца породы в нескольких приборах обычно составляет ~20 мв (и не превышает 40 мв). Опыты с разноименной поляризацией электродов (которая производится после того как потенциал электродов установился), показывают, что полученные значения потенциала являются устойчивыми (расхождение вновь установившегося потенциала с прежним не превышает 20 мв). Исключение составляют породы частично

* Необходимо периодически проверять потенциал каломельных электродов с помощью водородного электрода.

** Продолжительность установления потенциала зависит главным образом от содержания и степени дисперсности минералов, определяющих данное о.-в. состояние. Наблюдались случаи, когда потенциал образцов, находящихся в восстановленном состоянии, не устанавливался даже за два месяца.

окисленные, т. е. содержащие в составе твердой фазы одновременно минералы, характерные для резко восстановительных и окислительных условий, например пирит и лимонит. В этих случаях результаты определений о.-в. потенциала нельзя считать близкими к равновесным потенциалам, так как наблюдается очень медленное снижение потенциала в течение многих месяцев *.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Соломин. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Сталинградской ГЭС. Кандидатская диссертация. Новочеркасск. Гидрохимический ин-т АН СССР, 1960 г.
2. П. А. Крюков и Г. А. Соломин. К методике измерений окислительно-восстановительного потенциала вод и пород. Гидрохимические материалы, 1959 г., т. XXVIII, стр. 215—221.

* Это смещение можно объяснить, например, за счет медленной реакции между пиритом и растворенным окисным железом, приводящей к накоплению в растворе закисного железа.

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	3
А. А. Матвеев. Химический анализ воды атмосферных осадков . .	5
Г. А. Соломин и Н. Г. Фесенко. Удаление катионов, мешающих при трилометрическом определении Ca^{++} и Mg^{++} в кислотных водах	12
М. И. Кривенцов. Объемное определение калия кобальтинитритным методом	15
М. И. Кривенцов. Нефелометрическое определение калия	20
В. Э. Горемыкин. Электрометрическое определение натрия с помощью стеклянного электрода	22
Г. Н. Нечипоренко. Определение сульфатных ионов прямым титрованием нитратом свинца	32
Т. Х. Колесникова. Колориметрическое определение меди и цинка	47
Г. С. Коновалов. Определение молибдена	52
Г. А. Соломин и Н. Г. Фесенко. Определение Fe^{+++} , Fe^{++} и Al^{+++} в кислотных водах	57
С. С. Заводнов. Иодометрическое определение закисного железа	61
С. С. Заводнов. Колориметрическое определение малых количеств сероводорода в минеральных водах	63
И. Т. Климов. Химико-спектральное определение микроэлементов (тяжелых металлов) с применением экстракционного обогащения	67
И. А. Гончарова и В. Г. Дацко. Выделение органических веществ из природных вод, определение их элементарного состава и окисляемости	88
И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская и В. Г. Дацко. Определение молекулярного веса органических веществ методом изотермической дистилляции	98
А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко. Спектрофотометрическое определение гуминовых кислот	102
А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко. Концентрирование и определение аминокислот в пресных водах и гидролизатах	104
А. Д. Семенов, И. Н. Ивлева и В. Г. Дацко. Спектрофотометрическое определение редуцирующих сахаров в пресных водах . .	107
А. Д. Семенов, И. М. Семенова и В. Г. Дацко. Спектрофотометрическое определение фосфатов	110
В. Г. Дацко и А. Д. Семенов. Ускоренное определение общего содержания фосфора	112
А. Д. Семенов и В. Г. Дацко. Определение органического углерода	115

В. Г. Дацко и В. Т. Каплин. Определение аммонийного азота в бесцветных и прозрачных водах	118
В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Определение аммонийного азота в окрашенных и мутных водах	123
В. Г. Дацко и В. Т. Каплин. Колориметрическое определение органического азота	127
В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Колориметрическое определение микрограммовых количеств летучих (с водяным паром) фенолов с помощью 4-аминоантипирина	131
В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Колориметрическое определение фенолов с помощью диметиламиноантипирина (пирамидона) при содержании их в литре 0,001 мг и выше	136
В. Т. Каплин и Н. Г. Фесенко. Консервирование проб воды, предназначенных для определения фенолов	141
Г. С. Коновалов. Полевая походная лаборатория для химического анализа воды	143
О. А. Алексин и Н. П. Моричева. Расчет характеристик карбонатного равновесия	158
А. Д. Семенов и И. В. Буслер. Усилитель постоянного тока для измерений величины рН со стеклянным электродом	172
В. Б. Страдомский. Определение общей радиоактивности по β -излучению	176
Л. И. Номикос и П. А. Крюков. Выделение горных растворов отпрессовыванием и замещением спиртом	187
Г. А. Соломин. Определение окислительно-восстановительного потенциала осадочных пород	194

Современные методы анализа природных вод

*Утверждено к печати
Гидрохимическим институтом
Государственного комитета Совета Министров РСФСР
по координации научно-исследовательских работ*

Редактор М. П. Волянец
Технический редактор Ю. В. Рылина
Художник В. В. Краснов

РИСО АН СССР № 16—25 В. Сдано в набор 11/V 1962 г.
Подписано к печати 14/VIII 1962 г.: Формат 60×90^{1/16}
Печ. л. 12,75 Уч. изд. л. 11,1
Тираж 3000 экз. Т-10212. Изд. № 792. Тип. зак. № 734.

Цена 88 коп.

Издательство Академии наук СССР,
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Стр.

18

20

34

38

5

12

12

14

16

18

18

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
18	Ф-ла	К	К ⁺
20	3 сн.	кислая	кислотная
34	13 св.	$\approx 10 [\text{Pb} (\text{DzH}_2)]$	$\approx 10 [\text{Pb} (\text{DzH})_2]$
38	23 сн.	$\frac{[\text{Me} (\text{DzH}_2)]}{[\text{DzH}']}$	$\frac{[\text{Me} (\text{DzH})_2]}{[\text{DzH}]^2}$
53	Табл.	Co, V, Fe	Co, V, F
121	11 св.	гипромита	гипобромита
121	12 сн.	0,1 мл	1,0 мл
147	8 сн.	0,4	0,1
164	15 св.	Mg ^{...}	Mg ^{..}
164	13 сн.	$\cdot 44 \cdot 10^{-3}$	$\cdot 44 \cdot 10^3$
167	16 сн.	00	до
174	Рис. 2	y ₁ и y ₂	I ₁ и I ₂
192	17 св.	(стр. 187)	(стр. 188)
196	Рис. 2, подпись	3—платиновые электроды	5—платиновые электроды