

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

М.Л. Мурсалимова

# **МОНИТОРИНГ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ**

Методические указания к выполнению  
лабораторных работ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
Государственного образовательного учреждения высшего профессионального  
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург  
ИПК ГОУ ОГУ  
2010

УДК 543 (076.5)  
ББК 24.4 я73  
М 91

Рецензент – кандидат технических наук В.И. Федорченко

- Мурсалимова, М.Л.**  
М 91 Мониторинг среды обитания: методические указания к выполнению лабораторных работ/ М.Л. Мурсалимова; Оренбургский гос. ун-т. - Оренбург: ОГУ, 2010. – 49 с.

Методические указания содержат методики определения элементов в природных водах, технологических растворах, почве, рудных образцах.

Методические указания могут быть рекомендованы для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Мониторинг среды обитания» для студентов специальности «Безопасность жизнедеятельности в техносфере».

УДК 543 (076.5)  
ББК 24.4 я73

© Мурсалимова М.Л, 2010  
© ГОУ ОГУ, 2010

## Содержание

1	Комплексометрическое определение железа (III) в природных водах . . . . .	4
2	Метод определения подвижных соединений железа (III) в почве . . . . .	5
3	Определение гигроскопической влаги в почве косвенным гравиметрическим методом . . . . .	9
4	Экстракционно – фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца . . . . .	11
5	Умягчение водопроводной воды на ионитах. . . . .	14
6	Концентрирование микроколичеств никеля из природных вод на ионите методом тонущих частиц с последующим колориметрическим определением никеля с диметилглиоксимом . . . . .	19
7	Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах . . . . .	22
8	Определение нитратов с салицилатом натрия . . . . .	24
9	Комплексометрическое определение ионов алюминия (III) и цинка (II) в природных водах . . . . .	26
10	Титриметрическое определение кальция и магния в природных водах . . . . .	30
11	Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия в природных водах . . . . .	34
12	Экстракционно - фотометрический метод определения кадмия в природных водах . . . . .	36
13	Определение кислотности или щелочности воды . . . . .	39
14	Рентгенофлуоресцентное определение макрокомпонентов в рудах . . . . .	40
	Список использованных источников . . . . .	44
	Приложение А ПДК загрязняющих веществ в водной среде и почве . . . . .	45

# **1 Комплексометрическое определение железа (III) в природных водах**

Метод основан на реакции образования ЭДТА с железом (III) при значениях  $\text{pH} = 1 - 3$  устойчивого внутрикислотного соединения. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту. Конечную точку титрования определяют по исчезновению красной окраски сульфосалицилатного комплекса железа.

В слабокислой среде определению железа не мешают ионы кальция, магния, марганца, алюминия, а также кремниевая кислота. Ионы железа (II) не титруются ЭДТА, поэтому для определения всей суммы железа (II) и (III) в анализируемом растворе, его предварительно окисляют.

1,0 мл 0,010 н. раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 1,596 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## **1.1 Реагенты и растворы**

1.1.1 Концентрированные кислоты: соляная  $\text{HCl}$ , азотная  $\text{HNO}_3$ .

1.1.2 Аммиак  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , разбавленный (1:1).

1.1.3 Соляная кислота  $\text{HCl}$ , 2М и 1М растворы.

1.1.4 Сульфосалициловая кислота  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{S}$ , 25 % - ный водный раствор.

1.1.5 ЭДТА, 0,01н. раствор.

## **1.2 Ход анализа**

Аликвотную часть раствора, содержащего 1 - 30 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. Для окисления железа (II) прибавляют 5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , 2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , накрывают часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор кипятят 3-5 мин, не допуская бурного кипения. После этого колбу снимают с бани, ополаскивают над колбой часовое стекло

дистиллированной водой и охлаждают. Осторожно нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по каплям до значения pH ~ 2,0-3,0 (контролируют значение pH по универсальной индикаторной бумаге). После этого вводят 1 – 2 капли 2 М раствора HCl, 1 мл 1 М раствора HCl и нагревают раствор почти до кипения. В горячий раствор добавляют 4-5 капель 25 % - ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,01 н. раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красной в лимонно-желтую или бесцветную (при малом содержании железа) от одной капли титранта. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор во время титрования был горячим.

На основании закона эквивалентов рассчитывают содержание железа в природной воде.

## **2 Метод определения подвижных соединений железа (III) в почве**

Метод по ГОСТу 27395-87 используют при выполнении почвенных, мелиоративных, агрохимических и других обследований угодий, контроля за состоянием почв и других исследовательских работ. Стандарт не распространяется на почвы, содержащие карбонаты. Сущность метода заключается в извлечении подвижных соединений железа (III) из почвы раствором серной кислоты  $C(1/2 H_2SO_4) = 0,1$  моль/л при соотношении почва : раствор 1:10 для минеральных почв и 1:50 для торфяных почв, времени взбалтывания 5 мин с последующим определением в вытяжке железа (III) фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

### **2.1 Метод отбора проб почвы**

Условия отбора проб и доставки их в лабораторию должны исключать возможность окисления железа (II) в период от отбора проб до начала анализа.

Пробы почв поступают в лабораторию в герметически закрытых емкостях, например, в металлических стаканах с крышками, залитыми парафином или замазкой. Анализы проводят не позднее одних суток после отбора проб. Хранят пробы в прохладном помещении, при этом должно быть исключено попадание на них прямых солнечных лучей.

Точечные пробы на анализ отбирают не менее чем из пяти мест каждого стакана. Масса объединенной пробы составляет 5 г.

## 2.2 Проведение анализа

Пробы почвы (три параллели) массой  $(5,0 \pm 0,1)$  г помещают в колбы вместимостью 100-250 мл. Одновременно берут навеску для определения влажности почвы. Влажность почвы определяют по методике, указанной в работе 3.

В колбы с навесками почвы приливают по 50 мл серной кислоты концентрации  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л. Содержимое колб взбалтывают в течение 5 минут и фильтруют через складчатый фильтр в сухие колбы. При анализе торфа объем серной кислоты увеличивают до 250 мл.

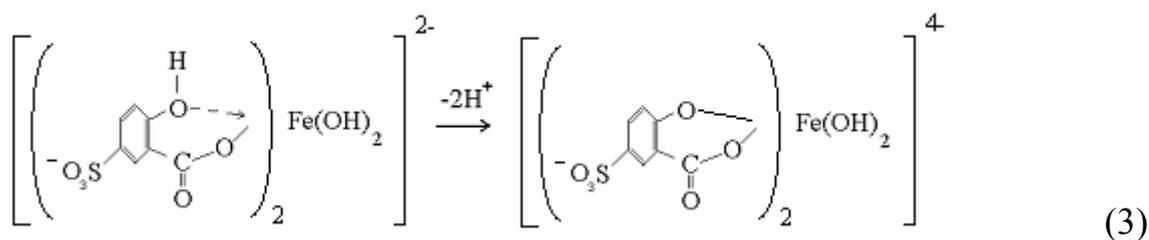
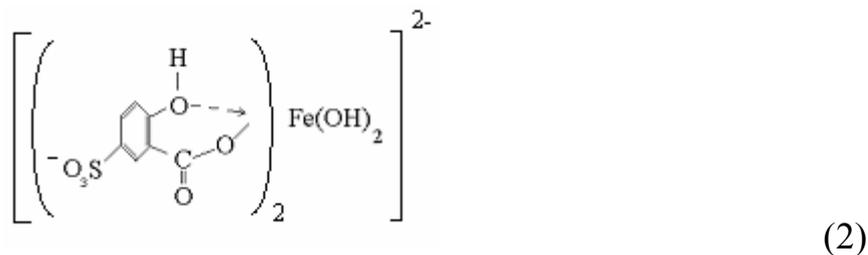
Из каждой колбы отбирают пипеткой порцию фильтрата и помещают в мерную колбу объемом 50 мл. Затем приливают 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 % раствора аммиака и доводят объем раствора водой до метки. Фотометрируемый раствор должен иметь значение  $\text{pH} \approx 10$ , что соответствует оранжево-желтой окраске. Содержимое колбы перемешивают и фотометрируют через 5 минут на КФК – 2 в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны  $\lambda = 400$  нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор.

Для определения концентрации железа строят градуировочный график как указано в разделе 2.5 и рассчитывают массовую долю (W) подвижных соединений железа (III) в почве, согласно, разделу 2.6.

## 2.3 Колориметрическое определение ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой

**Сущность метода.** Колориметрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой основано на образовании ряда окрашенных комплексов в зависимости от кислотности среды. При значении pH = 1,8 - 2,5 образуется красно – фиолетовый катионный комплекс (1), имеющий полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 510$  нм и  $\epsilon_{\max} = 1,8 \cdot 10^3$ . При увеличении значения pH до 4 – 8 раствор приобретает красно – бурую окраску, соответствующую образованию анионного бис-комплекса (2).

В щелочных средах при значении pH = 9,0 - 11,5 образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения  $\lambda_{\max} = 400$  нм и  $\epsilon_{\max} = 5,8 \cdot 10^3$ . При значении pH больше 12 происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа. Образование комплексного соединения в щелочной среде связано с депротонированием бис – комплекса (3).



В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область спектра. Поскольку в щелочной среде железо (II) легко окисляется в железо (III), с помощью сульфосалициловой кислоты можно определять сумму Fe (II) и Fe (III).

## **2.4 Приготовление стандартного раствора соли железа**

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл железа (III), готовят растворением 0,2153 г железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в мерной колбе на 0,25 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см для предотвращения гидролиза и доводят водой до метки.

## **2.5 Построение градуировочного графика**

Для приготовления серии стандартных растворов в мерные колбы объемом 50 мл наливают отмеренный объем стандартного раствора соли железа (III) с концентрацией 0,1 мг/мл. Соответственно, в первую колбу – 0 мл, во вторую – 1 мл, в каждую следующую 2 мл; 3 мл; 4 мл; 5 мл. Затем приливают 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 % раствора аммиака для создания  $\text{pH} \approx 10$  и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешивают и фотометрируют через 5 минут на КФК – 2 в кюветах с толщиной слоя 5 мм при длине волны  $\lambda = 400$  нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации железа (мг/мл), а по оси ординат – соответствующие им оптические плотности (показания прибора).

## 2.6 Обработка результатов

Массовую долю подвижных соединений трехвалентного железа в почве  $W$ , %, вычисляют по формуле:

$$W = \frac{C \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot K}{V_1 \cdot m}, \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация железа в фотометрируемом растворе, мг/мл;

$V_1$  – объем фильтрата, взятый из  $V_3$  для определения железа, мл;

$V_2$  – объем фотометрируемого раствора (емкость мерной колбы), мл;

$V_3$  – объем раствора серной кислоты  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л, израсходованный для извлечения железа, мл;

$m$  – масса почвы, г;

$K$  – коэффициент для пересчета на абсолютно сухую почву, устанавливается из данных работы 3.

## 3 Определение гигроскопической влаги в почве косвенным гравиметрическим методом

В косвенном методе о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при её высушивании или прокаливании. Недостатками метода могут быть трудности определения температуры, необходимой для полного выделения воды, и возможные побочные процессы, происходящие при нагревании пробы. Например, окислительные процессы в некоторых веществах, приводят к увеличению массы пробы и получению заниженного результата определения воды, а разложение и удаление летучих органических веществ сырья, наоборот, будет давать прибавку к массе, которая ошибочно укажет на присутствие воды. Следовательно, при проведении гравиметрического метода определения воды необходимо строго придерживаться условий, принятых для определения химически несвязанной воды.

### 3.1 Ход анализа

Исследуемую усредненную пробу почвы измельчают в агатовой или фарфоровой ступке. Отвешивают на аналитических весах в бюксе с притертой крышкой около 1 г измельченного образца и сушат его при температуре  $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 2 ч. По истечении этого времени бюкс закрывают крышкой, помещают в эксикатор на 30 мин для охлаждения и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Затем повторно бюкс с навеской ставят в сушильный шкаф, сушат еще 1 ч, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают.

Высушивание и взвешивание повторяют до постоянной массы. Отклонение результатов взвешиваний должно составлять не более  $\sim 0,0002$  г. Результаты определений заносят в таблицу 1.

Содержание гигроскопической влаги в почве  $W$ , %, рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{a-b}{a} \cdot 100, \quad (5)$$

где  $a$  - масса исходной навески почвы, г;

$b$  - масса почвы после высушивания, г.

Таблица 1 – Содержание гигроскопической влаги в почве

масса бюкса, г	масса почвы, г	масса почвы после высушивания, г	масса воды, г	$W$ , %

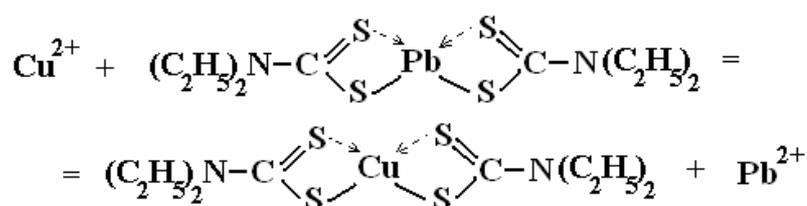
Содержание в процентах всех составных частей анализируемого объекта ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и т. д.) пересчитывают на абсолютно сухой образец. Для этого вводят в формулу поправочный коэффициент  $K$ , который вычисляется как  $(100-W)/100$ .

## 4 Экстракционно – фотометрическое определение меди из природных вод диэтилдитиокарбаматом свинца

Медь встречается в природных водах как в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , так и в виде комплексных соединений с различными органическими веществами. Содержание меди в природных водах обычно не превышает нескольких мкг/л.

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромоформными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов характеризуется высокой селективностью.

**Сущность метода.** При взбалтывании раствора, содержащего ионы меди, с бесцветным раствором диэтилдитиокарбамата свинца  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2\text{Pb}$  в четыреххлористом углероде (или хлороформе) происходит замещение свинца медью и образовавшийся диэтилдитиокарбамат меди в слое органического растворителя окрашивает этот слой в желто-коричневый цвет.



Реакцию можно проводить в довольно кислой среде при значении  $\text{pH} = 1 - 1,5$ . В этих условиях в слой органического растворителя переходит только висмут, ртуть и серебро, но последние два элемента образуют с применяемым реагентом бесцветные соединения. Окраска соединения висмута становится заметной только при концентрации висмута, превышающей 3 мкг/л, что встречается редко. Если содержание висмута выше указанного, то следует взболтать полученный раствор диэтилдитиокарбаматов в органическом

растворителе в течение 30 секунд с 25 мл 5 - 6 н. раствора соляной кислоты. Соединение висмута разрушится, и он перейдет в водный раствор, а соединение меди останется в органическом слое.

Метод экстракции меди с диэтилдитиокарбаматом позволяет определять только медь (II), которая находится в растворе в виде простых ионов. Если требуется определить общее содержание меди, проводят предварительное разрушение органических соединений меди.

#### **4.1 Приготовление стандартного раствора соли меди и раствора диэтилдитиокарбамата свинца**

Стандартный раствор, содержащий 3 мкг/мл меди, готовят разбавлением стандартного раствора медного купороса с титром 0,15 мг/мл. Для этого отбирают аликвоту 1 мл стандартного раствора соли меди в мерную колбу объемом 0,05 л и доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Для приготовления раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде в делительную воронку вместимостью 500 мл помещают 50-100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца (х.ч.), перемешивают до растворения соли и вводят в раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамата свинца. В делительную воронку приливают 250 мл четыреххлористого углерода и взбалтывают. Осадок растворяется в четыреххлористом углероде. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 мл. Разбавив полученный раствор четыреххлористым углеродом до метки, переносят его в склянку из темного стекла. В такой склянке реактив может храниться 3 месяца.

#### **4.2 Построение градуировочного графика**

Для приготовления серии стандартных растворов в делительные воронки объемом 100 мл наливают отмеренный объем стандартного раствора соли меди

с концентрацией 3 мкг/мл. Соответственно, в первую воронку 0 мл (холостой раствор), во вторую – 2 мл, в каждую следующую 4 мл; 6 мл; 8 мл, после чего прибавляют 50 мл дистиллированной воды. Затем добавляют 5 капель соляной кислоты (1:1) и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четырёххлористом углероде. Всё содержимое воронки энергично взбалтывают в течение двух минут, оставляют до разделения слоёв и сливают органический нижний слой в сухую кювету с толщиной слоя 3 мм, накрывают сверху крышкой и сразу фотометрируют при длине волны  $\lambda = 440$  нм (синий светофильтр), поскольку четырёххлористый углерод быстро испаряется. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор.

### 4.3 Ход анализа

Отбирают в делительную воронку объемом 500 мл водопроводной воды 200 мл, с содержанием меди в пределах от 10 до 15 мг. Затем добавляют 5 капель соляной кислоты (1:1) и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четырёххлористом углероде. Всё содержимое воронки энергично взбалтывают в течение двух минут, оставляют до разделения слоёв и, после сливают органический нижний слой в кювету с толщиной слоя 3 мм, накрывают сверху крышкой и сразу фотометрируют относительно холостого раствора при длине волны  $\lambda = 440$  нм.

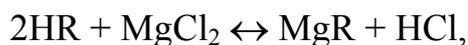
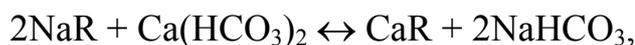
Содержание меди в природной воде рассчитывают, вычитая из результата анализа исследуемой пробы результат холостого опыта, проведённого параллельно через все аналитические операции, т.е. концентрирования и последующего определения.

Используя приложение А, оцените, превышает ли ПДК найденное содержание меди в воде?

## 5 Умягчение водопроводной воды на ионитах

Сущность ионообменного способа умягчения воды состоит в удалении из воды ионов при помощи ионитов реакцией ионного обмена. Различают процессы катионного и анионного обмена, соответственно, иониты называют катионитами и анионитами.

В основе катионного процесса умягчения лежит реакция обмена катионов, например, ионов натрия или водорода катионитов ( $\text{NaR}$ ,  $\text{HR}$ , где  $\text{R}$  – необмениваемая часть матрицы катионита) на ионы кальция, магния и др., содержащихся в воде:



Количество воды, направляемое на сорбцию, определяется по уравнениям (6), (7):

$$L_{\text{Na}} = \frac{h_n + h_z}{h_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (6) \quad L_{\text{H}} = \frac{h_K - h_z}{h_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (7)$$

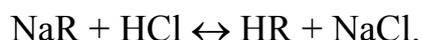
где  $L_{\text{Na}}$  и  $L_{\text{H}}$  – доля воды, направляемая, соответственно, на  $\text{Na}$ - и  $\text{H}$ -катионитовые фильтры, %;

$h_n$ ,  $h_K$ ,  $h_{\text{общ}}$  – некарбонатная, карбонатная, общая жесткость исходной воды, ммоль/л;

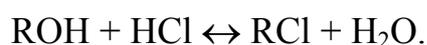
$h_z$  – заданная щелочность умягченной воды, ммоль/л.

Реакции ионного обмена обратимы, и для восстановления обменной способности ионитов проводят процесс регенерации. Регенерацию  $\text{Na}$ -катионитов осуществляют при помощи раствора хлорида

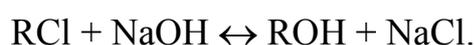
натрия, а Н-катионитов – введением растворов минеральных кислот. Уравнения регенерации катионитов:



Примером анионного обмена может служить реакция обмена гидроксид-ионов по уравнению:



Регенерацию анионита проводят при помощи растворов щелочей:



Значительный экономический эффект дает способ умягчения воды, в основе которого лежит последовательное проведение процессов Н-катионирования и ОН-анионирования. Образующиеся в результате этих процессов ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  взаимодействуют друг с другом с образованием молекул воды.

В лабораторном практикуме ионитовые фильтры можно заменить ионообменными колонками, представляющими собой стеклянную трубку, в нижней части которой впаян стеклянный фильтр или вложен тампон из стеклянной ваты для поддержания слоя ионообменника. Если при анализе используются концентрированные растворы, то загруженный в колонку ионообменник может всплывать. Чтобы этого не происходило, вверху колонки над ионообменником помещают пробку из стеклянной ваты. Чем меньше диаметр колонки, тем меньше высота слоя ионообменника. Оптимальное отношение высоты колонки к диаметру колеблется от 10:1 до 20:1.

Важной характеристикой используемых ионитов для обессоливания воды является их емкость. В динамических условиях емкость ионообменников определяют по выходным кривым. По ним находят полную динамическую

обменную емкость (ПДОЕ) и динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ<sub>пр</sub>), которая показывает количество поглощенных ионов до момента появления их в элюате и численно равна площади OABD на рисунке 1.

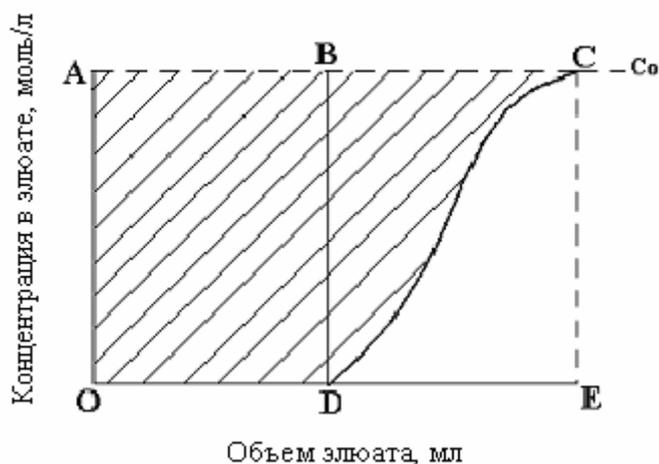


Рисунок 1 - Общий вид выходной кривой сорбции ионов на ионите в динамических условиях

Если в первых пробах элюата определяемый элемент отсутствовал ДОЕ<sub>пр</sub>, моль/г, рассчитывают по следующей формуле (8):

$$ДОЕ_{пр} = \frac{C_0 \cdot V_{пр}}{m}, \quad (8)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация элемента, моль/л;

$V_{пр}$  – объем раствора, пропущенный через ионит до появления ионов в элюате, т.е. до проскока, л;

$m$  – масса сухого сорбента, г.

Поскольку ионный обмен является обратимым процессом, в ряде случаев, например, для трудно сорбируемых ионов или при сильной конкуренции между ионами различных типов, значение ДОЕ<sub>пр</sub> бывает трудно установить, так как проскок ионов наблюдается в первых же объемах фильтрата. Проскок ионов, следовательно, и ДОЕ<sub>пр</sub> зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов и катионов, рН среды, скорости фильтрования раствора, крупности зерен ионита, отношения высоты слоя ионита к его ширине и других факторов.

Полную динамическую обменную емкость ПДОЕ, моль/г, рассчитывают суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора (численно равна площади ОАСД):

$$ПДОЕ = \frac{(V_{общ} \cdot C_o - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \quad (9)$$

где  $V_{общ}$  – общий объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов в элюате и исходном растворе, л;

$C_o$  - исходная концентрация элемента, моль/л;

$V_n$  - объем порции элюата после появления ионов (проскока), л;

$C_n$  – концентрация раствора в порции элюата после проскока, моль/л;

$m$  – масса сухого сорбента, г.

При выражении ПДОЕ ионитов под словом «моль» имеется в виду молярная масса эквивалента иона.

По значениям ДОЕ<sub>пр</sub> и ПДОЕ можно судить о селективности и кинетических характеристиках сорбента к данному иону. Чем ближе значения, тем лучше кинетические характеристики сорбента.

### 5.1 Ход анализа

Навеску в 0,2000 г сухого ионита КУ-2-8 в  $H^+$  - форме (ионит предварительно очищают) помещают в ионообменную колонку с внутренним диаметром от 12 до 15 мм и высотой от 25 до 30 см. Заливают дистиллированной водой и оставляют на несколько часов для набухания.

Через колонку с постоянной скоростью, равной 1 капле в секунду пропускают водопроводную воду. Элюат собирают отдельными порциями в цилиндры по 20 мл и количественно переносят в конические колбы объемом 250 мл. В полученном элюате определяют содержание кальция и магния комплексометрическим методом с индикатором эриохромом черным. Для этого в колбу для титрования приливают 5-7 мл аммиачной буферной смеси для

создания значения  $pH \approx 10$ , вносят около 30 мг индикатора эриохрома черного и приливают 10 - 15 мл дистиллированной воды. Оттитровывают раствор в колбах стандартным 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода окраски в точке эквивалентности из красно-фиолетовой в синюю. Вычисляют по закону эквивалентов концентрацию ионов в элюате, моль/л.

Измеренные результаты записывают в таблицу 2. В первых порциях элюата количество ионов кальция и магния будет близко к нулю. Необходимо определить суммарный пропущенный объем элюата до проскока ионов в элюат и рассчитать рабочую обменную емкость ионообменника по формуле (8).

Фильтрацию раствора через сорбент продолжают до тех пор, пока значение концентрации ионов кальция и магния в элюате не станет равным его значению в исходном растворе, что на графике  $C \sim V$ , соответствует линейному участку.

Для установления концентрации в исходном растворе отбирают 20 мл водопроводной воды в коническую колбу и добавляют 5 мл аммиачной буферной смеси и 30 мг индикатора. Смесь перемешивают и оттитровывают стандартным 0,01 н. раствором ЭДТА до получения синей окраски раствора. Пошедшие на титрование объемы ЭДТА заносят в таблицу 2.

Таблица 2 - Форма представления результатов

Объем элюата, мл	Объем ЭДТА, пошедший на титрование, мл	Концентрация ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ в элюате, моль/л	Количество ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ исх. в водопроводной воде, моль
20			
20			
и т.д.			

По полученным результатам строят выходную кривую сорбции, откладывая по оси абсцисс объем элюата в мл от начала эксперимента, а по оси ординат – концентрацию ионов в элюате (моль/л). Рассчитывают полную динамическую обменную емкость ионита по формуле (9). Определите, какой объем водопроводной воды можно умягчить 1 кг ионообменника?

## **6 Концентрирование микроколичеств никеля из природных вод на ионите методом тонущих частиц с последующим колориметрическим определением никеля с диметилглиоксимом**

Содержание никеля в природных водах обычно невелико и составляет  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-2}$  мкг/л. В водах никелевых месторождений количество никеля несколько больше  $n \cdot 10^1$  -  $n \cdot 10^3$  мкг/л. Для определения никеля в природных водах используется реакция с диметилглиоксимом, позволяющая определять никель колориметрическим методом с большой чувствительностью. При содержаниях никеля менее 5 мкг/л его предварительно концентрируют соосаждением или ионным обменом.

### **6.1 Приготовление стандартного раствора соли никеля**

Приготавливают раствор соли никеля с концентрацией никеля (II) 0,01 мг/мл. Для этого навеску 0,0263 г сульфата никеля, взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, для предотвращения гидролиза приливают 3 - 4 мл соляной кислоты (1:1) и доводят водой до метки.

### **6.2 Колориметрическое определение ионов никеля**

**Сущность метода.** Колориметрическое определение никеля с диметилглиоксимом основано на реакции образования в щелочной среде в присутствии окислителей окрашенного в винно-красный цвет внутрикомплексного соединения. Для подщелачивания раствора можно применять растворы аммиака, 0,1 - 0,05 н. растворы NaOH или KOH. В качестве окислителей используют персульфат аммония, бром или йод. Для аналитических целей лучшим окислителем является йод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение – диметилглиоксимат никеля более устойчиво во времени. Кроме того, избыток йода не окисляет

диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов фотометрических определений.

Определению никеля мешают ионы железа и алюминия, а также меди и кобальта, особенно, если они присутствуют в количествах, равных или больших, чем содержание никеля. Отделение больших количеств мешающих ионов производится путём экстракции внутрикомплексного соединения хлороформом с последующей реэкстракцией разбавленной соляной кислотой. Диметилглиоксимат меди также извлекается хлороформом из водного раствора, однако последующая промывка экстракта раствором аммиака (1:50) удаляет большую часть меди из хлороформного слоя. Маскирование железа (III) и алюминия проводят путём добавления к анализируемому раствору соли тартрата калия - натрия или цитрата натрия, образующих прочные комплексы с указанными элементами.

### **6.2.1 Построение градуировочного графика**

**Ход анализа.** Для приготовления серии стандартных растворов в ряд мерных колб объёмом 25 мл наливают 0,35 мл насыщенного раствора йода и отмеренный объем стандартного раствора сульфата никеля с концентрацией никеля 0,01 мг/мл. Соответственно, в первую колбу – 0 мл, во вторую 0,5 мл, в каждую следующую 1 мл; 1,5 мл; 2 мл; 3 мл. Затем приливают по каплям 25 %-ный раствор аммиака до установления в растворе значения рН ~ 9 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге). После добавляют 0,5 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и доводят объем раствора до метки. Содержимое перемешивают и оставляют на 10 минут для образования внутрикомплексного соединения – диметилглиоксимата никеля красного цвета. По истечении времени окрашенный раствор фотометрируют на ФЭК-56 М в кюветах с толщиной слоя 30 мм при длине волны 490 нм. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор. Строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов никеля.

### 6.3 Концентрирование ионов никеля

**Сущность метода.** Метод тонущих частиц представляет собой экспрессный вариант ионообменного метода концентрирования. Частицы ионита имеют очень маленький размер и тонут, проходя весь объем раствора, в то время как раствор остается неподвижным. Уже за время трехкратного оседания частиц происходит практически полное поглощение катионов никеля наряду с адсорбцией других катионов. Метод даёт возможность определять микрограммовые количества никеля, по сравнению с физико-химическими методами, чувствительность которых является недостаточной для определения этого элемента без концентрирования.

**Ход анализа.** Ионит КУ-2-8 в  $H^+$  - форме измельчают в фарфоровой ступке и просеивают на ситах. Отбирают для анализа фракцию с размером зерен ионита 0,05 - 0,2 мм и оставляют для набухания в дистиллированной воде на 10 - 12 часов. Пробирку заполняют подготовленным предельно-влажным ионитом КУ-2-8 в  $H^+$  - форме массой 3,0000 г и с помощью резиновой муфты крепят её встык к концентратору. При отсутствии стандартного концентратора можно использовать пластиковую бутылку. Приливают в 1,5 л концентратор 1 л природной воды, закрывают сверху пробкой. Переворачивают концентратор пробиркой вверх, когда все частицы смолы потонут, возвращают его в исходное положение, и так далее до установления состояния равновесия. Время сорбции составляет 15 - 25 минут. Затем, не вынимая пробки концентратора, отсоединяют пробирку с катионитом и переносят концентрат на стеклянный фильтр или беззольный бумажный фильтр. Отделяют водную фазу от сорбента. Фильтрат отбрасывают. Катионит десорбируют теплой 15 % соляной кислотой, промывая ионит на фильтре тремя порциями по 10 мл соляной кислоты, и дважды обрабатывают порциями горячей воды по 5 мл. Собранный фильтрат переносят в стакан и выпаривают в вытяжном шкафу на плитке для удаления избытка кислоты до объема 3 - 5 мл. В жидком концентрате определяют концентрацию ионов никеля колориметрическим методом.

Для этого жидкий концентрат количественно переносят в делительную воронку, приливают 5 мл 10 %-ного раствора цитрата натрия (или 20 %-ного раствора тартрата К-На) и 3 - 5 мл 25 % раствора аммиака до рН = 8,0 – 9,0 по универсальной индикаторной бумаге. Затем добавляют 2 мл 1 % спиртового раствора диметилглиоксима и экстрагируют образовавшийся диметилглиоксимат никеля последовательно тремя порциями хлороформа по 2мл, взбалтывая каждый раз в течение 30 секунд. Раствор внутриккомплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в хлороформе имеет бледно-желтую окраску. Соединенные хлороформные экстракты переносят в делительную воронку и промывают 5 мл разбавленного раствора аммиака (1:50). Промытый экстракт тщательно отделяют от водного слоя и реэкстрагируют никель дважды, энергично встряхивая в течение 1 минуты с 3 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Солянокислый слой собирают в мерную колбу ёмкостью 25мл.

К полученному солянокислому раствору соли никеля приливают 0,35 мл насыщенного раствора йода, 25 %-ного раствора аммиака до значения рН ~ 9 по универсальной индикаторной бумаге. Затем приливают мерной пипеткой 0,5 мл раствора диметилглиоксима. Раствор в колбе разбавляют водой до метки, перемешивают и через 10 минут фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 30 мм при длине волны 490 нм. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

## **7 Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах**

Важнейшими особенностями активированного угля как сорбента является доступность самой матрицы и реагента для его иммобилизации, повышенная сорбционная ёмкость ( $COE = 20$  мг/г), полнота сорбции микроколичеств меди и железа (98 – 99 %).

## 7.1 Реагенты и растворы

Стандартные растворы меди и железа готовят согласно методикам, описанным в 2.4 и 4.1.

**Приготовление сорбента.** Для удаления следов железа 0,5 г активированного угля размельчают в ступке, просеивают через сито с диаметром пор 0,25 мм, переносят в колбу вместимостью 250 мл, обрабатывают 50 мл 1 М раствора  $H_2SO_4$  (марки ос.ч.) и оставляют на 40 мин, периодически перемешивая. Затем декантацией сливают  $H_2SO_4$ , многократно промывают активированный уголь бидистиллятом до отрицательной реакции на сульфат-ионы. Освобождённый от воды сорбент обрабатывают избытком 2 %-ного водного раствора 8-оксихинолина, перемешивают в течение 2 ч на магнитной мешалке и отстаивают 24 ч. Затем раствор сливают декантацией, промывают несколько раз бидистиллятом, переносят в чашку Петри и высушивают в сушильном шкафу при температуре 60 °С.

Совместное количественное извлечение элементов исследуемым сорбентом проводят в статических условиях при  $(20 \pm 5)$  °С. Наибольшая полнота сорбции достигается в интервале значений  $pH = 5 - 9$  для железа, и  $pH = 8 - 9$  для меди.

## 7.2 Ход анализа

К 1 л отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляют 3 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и 1,0 г персульфата аммония для разрушения комплексов меди и железа с органическими примесями, содержащимися в природной воде. Пробу кипятят 10 - 15 мин и отстаивают в течение 1 часа. Затем избыток кислоты нейтрализуют 2 мл 20 % раствора NaOH до значения  $pH = 8 - 9$  по индикаторной бумаге, добавляют 200 мг сорбента. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 1,5 ч при  $20 \pm 5$  °С. Затем систему отстаивают до полного оседания частиц сорбента. Декантируют прозрачный слой раствора и отбрасывают. К сорбенту приливают из мерного

цилиндра 10 мл 20 % соляной кислоты и оставляют перемешиваться 40 минут на магнитной мешалке для десорбции металлов в раствор. По истечении указанного времени раствор отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу на 25 мл. Объем раствора - концентрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

### **7.3 Определение ионов железа**

Для определения ионов железа из мерной колбы пипеткой отбирают 5 - 10 мл раствора и переносят в мерную колбу объемом 50 мл, в которую уже добавлены 5 мл аммиачной буферной смеси и 5 мл 10 % - сульфосалициловой кислоты. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 5 минут фотометрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм при длине волны 400 нм. Содержание железа рассчитывают по градуировочному графику. В качестве раствора сравнения используют холостой раствор.

### **7.4 Определение ионов меди**

Для определения ионов меди остаток раствора – концентрата приливают в делительную воронку и далее проводят экстракционно - фотометрическое определение меди согласно 4.3.

Параллельно проводят контрольный опыт, включающий в себя все используемые реактивы и сорбент.

## **8 Определение нитратов с салицилатом натрия**

Определение основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в трихлоруксусной кислоте с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет. В присутствии трихлоруксусной кислоты устраняются мешающие влияния неустойчивых органических кислот.

Определению мешают нитриты в концентрации выше 2 мг/л. Их удаляют выпариванием 20 мл пробы досуха на водяной бане с добавлением 0,05 г сульфата аммония. Хлориды мешают определению в концентрации свыше 50 мг/л. Железо мешает в концентрации свыше 5 мг/л, его можно отделить обработкой суспензией гидроксида алюминия.

### **8.1 Ход анализа**

Отбирают 10 мл пробы в фарфоровую чашку и прибавляют 0,5 мл 30 % раствора гидроксида натрия до щелочной реакции, 1 мл 1 % водного свежеприготовленного раствора салициловой кислоты (или салицилата натрия) и выпаривают в фарфоровой чашке досуха на водяной бане. К горячему сухому остатку добавляют 2 мл трихлоруксусной кислоты так, чтобы он весь был смочен, и оставляют стоять в течение 2-3 мин на водяной бане.

После охлаждения добавляют немного дистиллированной воды и 5 мл раствора гидроксида натрия, раствор перемешивают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают дистиллированной водой до метки, содержимое хорошо перемешивают. Если приготовленный таким образом раствор мутный, то его следует профильтровать, собирая прозрачный фильтрат в стакан или в кювету.

Измеряют оптическую плотность раствора точно через 5 минут на фотоэлектроколориметре КФК – 2 с фиолетовым светофильтром ( $\lambda = 400$  нм) в кюветах шириной 5 мм, вводят поправку на холостой опыт и по калибровочной кривой находят содержание азота нитратов.

### **8.2 Построение градуировочного графика**

В серию фарфоровых чашек приливают 0; 2,5; 5; 7; 10 мл рабочего раствора нитрата калия, 1 мл которого содержит 0,01 мг азота нитратов. Далее приливают 0,5 мл 30 % раствора гидроксида натрия и проделают все операции

как указано в ходе определения пункта 8.1. Раствор собирают в мерную колбу объемом 50 мл и измеряют его оптическую плотность, вычитают значение, полученное в холостом опыте с дистиллированной водой, и строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора.

Содержание азота нитратов  $X$ , мг/л, вычисляют по формуле (10):

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V}, \quad (10)$$

где  $C$  - концентрация нитратов, определенная по калибровочной кривой, мг/л;

$V$  – объем пробы, взятой для анализа, мл.

## **9 Комплексометрическое определение ионов алюминия (III) и цинка (II) в природных водах**

Комплексометрическое определение алюминия основано на образовании внутрикомплексной соли алюминия с ЭДТА при значении  $pH=5,5$  и последующем оттитровывании добавленного в анализируемый раствор избытка стандартного раствора комплексона солями цинка, железа или тория. Мешающие определению алюминия элементы отделяют гидроксидом натрия. Цинк в растворе ведет себя подобно алюминию и анализируется совместно. Для разделения цинка и алюминия, образованный комплекс алюминия с ЭДТА разрушают фторидом натрия, при этом цинк не образует устойчивого соединения с фторид - ионом, а эквивалентное количество выделившегося ЭДТА титруют стандартным раствором соли цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. По количеству ЭДТА, пошедшего на реакцию с ионами алюминия, судят о содержании алюминия в анализируемом растворе. 1,0 мл 0,0100 н. раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 1,02 мг  $Al_2O_3$ .

## 9.1 Реагенты и растворы

9.1.1 Концентрированная азотная кислота  $\text{HNO}_3$ .

9.1.2 Сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , 2 % - ный раствор.

9.1.3 Щелочь  $\text{NaOH}$ , 1 % и 20 % - ный раствор.

9.1.4 Ксиленоловый оранжевый  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ , 0,1 % - ный раствор в этаноле. 0,1 г препарата растворяют в 50 мл этилового спирта и доводят объем раствора водой до 100 мл в мерной колбе. Используют в анализе свежеприготовленный раствор.

9.1.5 Соляная кислота  $\text{HCl}$ , разбавленная (1:1).

9.1.6 Ацетатный буферный раствор с значением  $\text{pH} = 5,5$  или 50 % - ный раствор ацетата аммония. Приготовление буферного раствора: 250 г ацетата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в воде, приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до метки, перемешивают.

9.1.7 ЭДТА, 0,01 н. раствор

9.1.8 Фторид натрия  $\text{NaF}$ , насыщенный раствор.

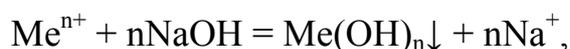
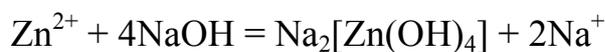
9.1.9 Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,01 н. раствор.

## 9.2 Ход анализа

### 9.2.1 Отделение ионов цинка и алюминия

Аликвотную часть раствора, содержащую от 1 до 25 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. После приливают 5-6 капель конц. азотной кислоты, раствор нагревают до кипения, охлаждают и прибавляют из пипетки 1 мл 2 % раствора сульфида натрия и 3-5 мл 20 % раствора щелочи до значения  $\text{pH} \sim 11$ . Раствор нагревают в течение 10 мин при температуре  $80^\circ\text{C}$ , не допуская кипения. Когда осадок гидроксидов железа, титана и др. тяжелых металлов скоагулируется, его отфильтровывают через фильтр «белая лента» в коническую колбу объемом 250 мл. Осадок на фильтре

промывают 30 мл 1% раствора щелочи. Фильтр отбрасывают. Операция отделения характеризуется следующими реакциями:



где  $\text{Me}^{n+}$  - ионы тяжелых металлов.

### 9.2.2 Определение суммарного количества цинка и алюминия

Фильтрат нагревают, добавляют 3-4 капли 0,1 % свежеприготовленного раствора ксиленолового оранжевого и нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), прибавляя её по каплям, до перехода окраски раствора в желтый цвет. После нейтрализации к раствору с помощью цилиндра наливают 20 мл ацетатного буферного раствора с значением pH = 5 – 6 (или 5 мл 50 % - ного раствора ацетата аммония), кипятят 2-3 минуты, охлаждают, и вновь прибавляют 3-4 капли раствора ксиленолового оранжевого и 20 мл 0,01 н. раствора ЭДТА. Далее оттитровывают непрореагировавшее количество ЭДТА 0,01 н. раствором сульфата цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую, устойчивую не менее 30 с. В основе титрования лежит следующая реакция:



где,  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$  – ЭДТА.

Содержание алюминия и цинка вычисляют по формуле (11):

$$C(\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+}) = \frac{(C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - C(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4))}{V_a}, \quad (11)$$

где  $C(\text{ZnSO}_4)$  - концентрация раствора сульфата цинка;

$V(ZnSO_4)$  - объем сульфата цинка пошедший на титрование;

$V_a$  – аликвотный объем пробы.

### 9.2.3 Определение алюминия

К оттитрованному по 9.2.2 раствору приливают 30 мл насыщенного раствора фторида натрия, кипятят 3 минуты и охлаждают. Ионы алюминия образуют с фторид-ионом устойчивое комплексное соединение гексафтороалюминат (III) -  $[AlF_6]^{3-}$  по реакции:



$$K_{\text{н. II}} = 16,13$$

$$K_{\text{н. I}} = 7,10$$

При этом раствор приобретает вновь желтый цвет. Его быстро охлаждают, прибавляют 3 капли ксиленолового - оранжевого и оттитровывают освобожденный фторидом натрия ЭДТА, 0,01 н. раствором сульфата цинка до перехода окраски раствора из желтой в розовую, устойчивую не менее 30 с.

Концентрацию алюминия рассчитывают по формуле:

$$C(Al^{3+}) = \frac{C(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)}{V_a}, \quad (12)$$

где  $C(ZnSO_4)$  - концентрация раствора сульфата цинка;

$V(ZnSO_4)$  - объем сульфата цинка пошедший на титрование.

### 9.2.4 Определение цинка

Концентрацию цинка рассчитывают по формуле (13):

$$C(Zn^{2+}) = C(Al^{3+} + Zn^{2+}) - C(Al^{3+}), \quad (13)$$

где  $C(Al^{3+} + Zn^{2+})$  - суммарная концентрация ионов алюминия и цинка, установленная по формуле (11);

$C(Al^{3+})$  - концентрация ионов алюминия, найденная по формуле (12).

## 10 Титриметрическое определение кальция и магния в природных водах

Метод состоит в титровании кальция в сильнощелочном растворе в присутствии осадка гидроксида магния, в дальнейшем растворении осадка гидроксида магния в соляной кислоте и оттитровывании в аммиачной среде при значении рН ~ 10. Большие количества магния могут вызвать помехи при анализе кальция. К ним относятся возможность соосаждения кальция с гидроксидом магния, и уменьшение контрастности изменения окраски индикатора в точке эквивалентности из-за адсорбции красителя хлопьевидным осадком. Для устранения подобных затруднений используют ряд мер. Во-первых, прибавление сахара препятствует соосаждению кальция. Во-вторых, осаждение магния проводят очень медленно, 1М раствором щелочи, и раствор хорошо перемешивают. В-третьих, индикатор добавляют после осаждения магния, в момент, когда осадок приобретёт кристаллический характер. Прибавление нескольких капель поливинилового спирта или ацетилацетона предотвращает уменьшение четкости перехода окраски индикатора.

Следует принимать во внимание также возможность помех со стороны анионов. Например, карбонат-ионы связывают кальций в осадок карбоната кальция, поэтому для подщелачивания используют щёлочь, не содержащую карбонатов, и в условиях отсутствия поглощения их из воздуха, воды и других реактивов. Небольшие количества фосфат-ионов не мешают титрованию кальция. Предельно допустимое соотношение  $P : Ca = 4 : 1$ , но оно сильно зависит от разбавления раствора. Метод обратного титрования позволяет устранить влияние больших количеств фосфат-ионов. Гексацианоферрат (II)-ион, присутствовавший в растворе изначально или образовавшийся при маскировании железа цианидом калия, может создать муть вследствие малой растворимости его кальциевой соли, но в процессе титрования муть исчезает.

Элементы группы полуторных оксидов мешают титрованию кальция и магния, и могут быть удалены из раствора осаждением уротропином, аммиаком

или замаскированы переводом в бесцветные комплексы, более устойчивые, чем комплексонаты. Для избирательной (селективной) маскировки катионов  $Mn^{2+}$  применяют гидроксилламин, триэтанолламин  $N(CH_2CH_2OH)_3$ , для связывания ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  используют фторид натрия. Если в растворе присутствует только алюминий, то нет необходимости выделять его из раствора, так как при титрованиях в сильно щелочной среде алюминий присутствует в виде алюминат – ионов, которые не реагируют с комплексоном. Однако следует обращать внимание на выбор индикатора, так как некоторые красители, например, алюминон, в указанных условиях блокируются алюминием. Примеси титана маскируют перекисью водорода.

При комплексометрическом титровании кальция и магния используют ряд металлоиндикаторов. При определении кальция применяют мурексид, флуорексон, а при определении суммы кальция и магния – хромоген черный ЕТ-00 (эриохром черный Т), кислотный хром синий К, кислотный хром темно-синий и др. Предпочтение следует отдавать кислотному хром темно-синему, так как чувствительность его к ионам кальция в четыре раза больше, чем мурексида, и переход окраски более резко выражен, чем у хромоген черного.

Преимущество используемого метода состоит в возможности определять оба металла в одной аликвотной части раствора с одним и тем же индикатором – кислотным хром темно-синим, но при разных значениях рН. Причем, комплексометрическое титрование кальция можно проводить в сильно разбавленных растворах и при наличии малых количеств кальция. Также метод характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью комплексометрических определений элементов.

## **10.1 Реагенты и растворы**

10.1.1 Азотная кислота  $HNO_3$ , концентрированная.

10.1.2 Сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 5 %-ный раствор.

10.1.3 Аммиак  $NH_3 \cdot H_2O$ , приготовленный (1:1).

10.1.4 Соляная кислота  $\text{HCl}$ , приготовленная (1:3).

10.1.5 Уротропин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , 10 % - ный и 0,5 % - ный растворы.

10.1.6 Сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , 2-5 % - ный раствор. Раствор осадителя хранят не более двух недель в колбе, покрытой парафином, в сосуде из полиэтилена высокого давления или органического стекла [16].

10.1.7 Солянокислый гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1 % - ный водный раствор. Ядовит. Хранят в колбе, покрытой парафином.

10.1.8 Щелочь  $\text{NaOH}$ , 1М раствор не содержащий углекислоты.

10.1.9 Индикатор кислотный хром темно-синий, используют сухую растертую смесь индикатора с хлоридом калия (1:100) или раствор индикатора в этаноле. Раствор устойчив в течение 6 дней.

10.1.10 ЭДТА, 0,01 н. раствор.

10.1.11 Аммиачная буферная смесь с рН 10. Приготовление: 70 г хлорида аммония смешивают с 570 мл концентрированного раствора аммиака плотностью 0,90 и разбавляют в мерной колбе до 1 л.

10.1.12 Диэтилдитиокарбаминат натрия, кристаллический.

## 10.2 Ход анализа

**Отделение железа и алюминия осаждением уротропином.** К аликвотной части анализируемого раствора, в котором содержится не более 5 мг кальция, прибавляют 5 - 7 капель концентрированной азотной кислоты для перевода железа из двухвалентного в трехвалентное состояние, раствор подогревают. Затем приливают 10 мл 5 % раствора сахарозы и несколько миллилитров раствора аммиака (1:1) до появления взвеси, соответствующей установлению значения рН  $\sim 2$ . Как только образовалась муть, добавляют 1 каплю соляной кислоты (1:3) до её исчезновения, и затем 20 мл 10 % раствора уротропина до полного выделения гидроксидов железа и алюминия, и 1-2 г диэтилдитиокарбамината натрия. Раствор нагревают в течение 10 мин при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , следя, чтобы он не кипел. Когда осадок гидроксидов

тяжёлых металлов коагулируется, его горячим отфильтровывают через фильтр «красная лента» диаметром 20-30 мм и промывают тремя порциями по 15-20 мл тёплым 0,5 % раствором уротропина. С целью количественного переноса гетерогенного раствора стенки колбы, в которой проводилось осаждение, ополаскивают 0,5 % раствором уротропина. Фильтрат оставляют для определения в нем кальция и магния, а фильтр отбрасывают или используют для определения полуторных оксидов.

В фильтрате проверяют полноту отделения железа и алюминия добавлением нескольких капель раствора аммиака (1:1). Присутствие макропримесей определяют появлением мути при значении  $pH = 2-5$ . При большом содержании железа и алюминия операцию отделения повторяют. Осадок гидроксидов железа и алюминия объединяют с осадками предыдущей операции и оставляют для определения полуторных оксидов.

**Определение кальция.** К фильтрату, не содержащему примесей железа и алюминия, добавляют 4 мл 5 % раствора сахарозы, раствор перемешивают. Если в пробах присутствуют ионы меди и цинка, их удаляют из сферы реакции осаждением 2-5 %-ным раствором сульфида натрия. Для маскирования марганца в раствор добавляют 3 капли 1 % раствора солянокислого гидроксиламина  $NH_2OH \cdot HCl$ . После медленно по каплям прибавляют около 10 мл 1М раствора  $NaOH$  до значения  $pH = 12-13$  при постоянном перемешивании. Выдерживают 2 минуты для формирования осадка гидроксида магния. Затем прибавляют 30-50 мг сухой растертой смеси индикатора кислотного хром темно-синего с хлоридом калия, перемешивают и титруют стандартным 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из розовой в неизменяющийся сиренево-синий цвет. Вблизи конечной точки титрование замедляют, так как реакции комплексообразования протекают медленно. Очень важно не перетитровать раствор.

**Определение магния.** Содержание магния определяют в той же аликвотной части фильтрата после титрования кальция. В раствор добавляют 5 мл соляной кислоты (1:3) до растворения осадка гидроксида магния и

изменения окраски раствора на розовую. Затем создают значение рН ~ 10 прибавлением около 10 мл аммиачной буферной смеси. Требуемое значение рН контролируют по окраске универсальной индикаторной бумаги. Далее прибавляют 30-50 мг сухой растертой смеси индикатора кислотного хром темно-синего с хлоридом калия и титруют 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода розового цвета раствора в устойчивый сине-голубой.

На основании закона эквивалентов рассчитывают содержание кальция и магния в технологических растворах.

## **11 Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия в природных водах**

Ванадий в соединениях может быть в пяти-, четырёх-, трех- и двухвалентном состояниях. Наиболее устойчивы соединения ванадия в пятивалентном состоянии. В щелочных растворах присутствуют бесцветные ионы ванадата  $\text{VO}_3^-$ , в сильнокислой среде – светло-жёлтые катионы  $\text{VO}_2^+$ . В области промежуточных значений рН существуют полимерные анионные формы, окрашенные в оранжевый цвет. Ванадий (V) образует комплексные гетерополиоксиды с P (V), Mo (V), W (VI), а также пероксидные комплексы.

8 – оксихинолин образует с ванадием (V) в слабокислых растворах при значениях рН = 2,0 - 5,5 окрашенное соединение, растворимое в хлороформе и изоамиловом спирте. Для экстракционно-фотометрического определения ванадия используют окрашенный экстракт, содержащий комплекс  $\text{VO}(\text{OH})(\text{Ox})_2$ . При фотометрических измерениях пользуются в основном максимумом поглощения при 550 нм. Измерения поглощения при более высоком максимуме, соответствующем  $\lambda = 380$  нм, отличаются большей чувствительностью, но менее точны. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора оксихинолината ванадия при 550 нм составляет  $3,0 \cdot 10^3$ . При длине волны 380 нм  $\varepsilon = 5,4 \cdot 10^3$ . Хлороформные растворы

комплекса ванадия имеют устойчивую окраску, если хлороформ не содержит примесей этанола.

Согласно Тейлвитаю, для устранения влияния других металлов, образующих оксихинолинаты в слабо кислых растворах, поступают следующим образом. Хлороформный экстракт, полученный при значении  $\text{pH} = 4$ , содержащий оксихинолинаты ванадия и железа, а также частично Al, Co, Zn, Ni, Mo, W, U, Cu, Ti и Bi, встряхивают со щелочным водным раствором, имеющем значение  $\text{pH} = 9,4$ . При этом ванадий переходит в водную фазу, а железо и другие металлы остаются в хлороформном растворе. Из подкисленного водного раствора снова экстрагируют ванадий хлороформным раствором 8-оксихинолина, но несколько меньшей концентрации, чем при первой экстракции, и окрашенный экстракт фотометрируют. Таким образом, оксихинолиновый метод становится избирательным для определения ванадия.

Оксихинолиновый метод применяют для определения ванадия в природных водах, а также биологических материалах, продуктах переработки нефти, уране и урановых рудах.

## **11.1 Реагенты и растворы**

11.1.1 8 – оксихинолин, 0,5 % и 0,1 %-ный растворы в хлороформе.

11.1.2 Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. Способ приготовления: в разбавленном растворе NaOH растворяют 1,750 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , предварительно прокалённой при  $\sim 500^\circ$ , раствор подкисляют серной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают разбавлением дистиллированной водой стандартного раствора.

11.1.3 Буферный раствор с значением  $\text{pH} = 9,4$ . К 800 мл воды прибавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и 20 мл концентрированной азотной кислоты. Приливая растворы реагентов, доводят значение  $\text{pH}$  раствора до 9,4 и разбавляют водой до объёма 1 л.

11.1.4 Хлороформ, не содержащий этанола. Торговый препарат промывают 5-6 раз водой, высушивают безводным  $\text{CaCl}_2$  и перегоняют.

## 11.2 Ход анализа

**Экстракционное отделение ванадия.** Устанавливают значение рН анализируемого раствора, содержащего до 250 мкг ванадия (V), равным  $(2,8 \pm 0,2)$ , переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями 0,5 %-ным раствором 8 - оксихинолина. Продолжительность встряхивания с каждой порцией составляет 2 мин. Объединенный экстракт промывают водой, подкисленной соляной кислотой до значения рН  $\sim 3$ , и реэкстрагируют ванадий двумя порциями буферного раствора с значением рН  $=9,4$ . Продолжительность встряхивания с каждой порцией составляет 5 мин.

**Определение ванадия.** Прибавляя раствор соляной кислоты с концентрацией 4 моль/л, доводят рН полученного указанным выше способом щелочного раствора, содержащего ванадий, до  $2,8 \pm 0,2$ , и экстрагируют ванадий двумя порциями 0,1 %-ным раствором 8-оксихинолина при продолжительности встряхивания 2 мин. Экстракты разбавляют хлороформом в мерной колбе ёмкостью 50 мл или меньшей ёмкостью в соответствии с количеством ванадия, и фотометрируют при 380 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

## 12 Экстракционно - фотометрический метод определения кадмия в природных водах

Из известных в настоящее время методов наиболее чувствительным и селективным является экстракционно-фотометрический метод определения кадмия с использованием дитизона.

При реакции ионов кадмия с дитизоном в растворе, начиная от нейтрального до сильно щелочного, образуется розовый первичный дитизонат кадмия  $Cd(HDz)_2$ , который довольно плохо растворим в четыреххлористом углероде и хорошо растворим в хлороформе. Устойчивость первичного дитизоната кадмия в сильно щелочной среде в  $5 \div 20$  %-ном растворе NaOH

позволяет экстракционным методом отделять кадмий от свинца, висмута, олова (II) и цинка, дитизонаты которых не могут существовать в таких условиях. Для маскирования ионов никеля и кобальта добавляют немного диметилглиоксима. Присутствие тартратов препятствует выделению металлов в виде гидроксидов. Благородные металлы (Au, Pt, Pd, Ag, Hg) и медь образуют с дитизоном в щелочной среде вторичные дитизонаты. Перед экстракцией кадмия их удаляют экстракцией дитизоном из кислой среды.

Фотометрический метод определения кадмия с дитизоном относится к высокочувствительным методам. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс.}} = 520$  нм равен  $8,8 \cdot 10^4$ . При определении кадмия с помощью дитизона используют исключительно одноцветный метод, так как при экстракции кадмия из сильно кислых водных растворов избыток дитизона полностью переходит в водный слой. Если кадмий извлечён количественно, последняя порция органического экстракта после проведения экстракции остаётся бесцветной.

При слишком высокой концентрации цианидов кадмий не извлекается. Если концентрация цианидов невелика, то при соответствующем избытке дитизона присутствие их не мешает экстракции кадмия, но препятствует экстракции большинства других металлов, которые в щелочной среде могут полностью или частично экстрагироваться вместе с кадмием. Это особенно касается цинка и свинца, если они содержатся в образце в значительном избытке по отношению к кадмию.

Дитизонат кадмия, а также цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой при значении  $\text{pH} = 2$ , тогда как дитизонаты никеля и кобальта остаются неизменными. Это применяется для отделения кадмия и цинка от никеля и кобальта. Кадмий и цинк можно разделить, используя различную устойчивость их дитизонатов к действию щелочей.

Чтобы избежать окисления дитизона кислородом при экстракции из щелочных растворов особенно в присутствии марганца, в водный раствор рекомендуют добавлять немного гидроксилamina.

С применением дитизона кадмий определяют в цинковых концентратах, сульфиде цинка, свинце, олове, серебре, боре, алюминии, хrome и его сплавах, бериллии, ванадии, висмуте, природных и сточных водах, биологических материалах и пищевых продуктах.

## **12.1 Реагенты и растворы**

12.1.1 Дитизон, 0,002 %-ный раствор в четыреххлористом углероде.

12.1.2 Стандартный раствор кадмия, 1 мг/мл Cd. В мерную колбу емкостью 1 л добавляют около 50 мл дистиллированной воды, 2 мл конц. HCl и вносят 1,6310 г хлорида кадмия, высушенного при 110 °С. Раствор перемешивают и доливают водой до метки. Рабочие растворы получают разбавлением основного раствора водой.

12.1.3. Тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 20 %-ный раствор. Соль очищают раствором аммиака при значении pH ~ 8,5, встряхивая смесь в делительной воронке с небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

12.1.4 Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

12.1.5 NaOH, 40 %-ный раствор. Хранят в полиэтиленовой посуде.

12.1.6 Четыреххлористый углерод.

## **12.2 Ход анализа**

Анализируемый раствор, содержащий не более 40 мкг кадмия, подкисляют соляной кислотой до значения pH ~ 2 и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска слоя растворителя перестанет изменяться. После этого органический слой сливают, а к водному раствору добавляют раствор тартрата (1 мл 20 %-ного раствора тартрата соответствует 7 мг никеля и кобальта в растворе), 0,5 мл раствора диметилглиоксима и аммиак до нейтральной реакции. Через

1 мин приливают 1 мл раствора гидроксиламина и раствор щелочи в таком количестве, чтобы его концентрация в анализируемом растворе была не ниже 5%. Кадмий экстрагируют несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл 0,002 %-ного раствора дитизона соответствует 4,4 мкг кадмия). Экстракцию ведут до тех пор, пока в слое четыреххлористого углерода еще появляется розовое окрашивание  $[Cd(HDz)_2]$ . Объединенные экстракты промывают 0,5 %-ным раствором щелочи и водой. Розовый раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл или меньше в зависимости от количества кадмия, доливают до метки растворителем и фотометрируют при 520 нм (зелёный светофильтр), используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения.

Используя приложение А, оцените, превышает ли ПДК найденное содержание кадмия в воде?

## **13 Определение кислотности или щелочности воды**

Щелочность (или кислотность) определяют по реакции нейтрализации пробы раствором кислоты (или щелочи). При нейтрализации до значений  $pH = 8,0 - 8,2$  в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется свободной щелочностью (или общей кислотностью). Общую щелочность (или свободную кислотность) определяют путем нейтрализации пробы до значений  $pH = 4,2 - 4,5$  и в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. При значении  $pH = 4,5$  проба воды имеет нулевую щелочность.

### **13.1 Реагенты и растворы**

13.1.1 Рабочий раствор щелочи NaOH или KOH с концентрацией 0,1 моль/л. При приготовлении раствора щелочь очищают от примесей карбонатов и бикарбонатов, обмывая кристаллы небольшим количеством

дистиллированной воды. Поэтому отбирают навеску на 30 % больше, чем это необходимо по расчету. Используют свежеперегнанную дистиллированную воду или без содержания углекислоты. Для удаления углекислоты необходимо прокипятить дистиллированную воду в течение 2 часов. Титр щелочи устанавливают потенциометрическим титрованием с 0,1 н. щавелевой кислотой. Каждый раз в анализе используют свежеприготовленный раствор щелочи.

13.1.2 Соляная кислота, 0,1н. раствор.

13.1.3 Метилоранжевый, 0,1% раствор.

13.1.4 Фенолфталеин, 0,1 % раствор.

## 13.2 Ход анализа

В коническую колбу ёмкостью 250 мл наливают пипеткой 50-100 мл испытуемой воды и прибавляют 3-5 капель индикатора. Так, в щелочную воду добавляют индикатор метилоранжевый, а в кислую - фенолфталеин. В зависимости от реакции пробу титруют раствором щелочи или раствором кислоты. Титрование ведут до перехода окраски индикатора.

Кислотность или щелочность  $x$ , мг/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 1000 \cdot 0,1}{V_0}, \quad (14)$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора кислоты (или щелочи), израсходованного на титрование пробы, мл;

$V_0$  - объем пробы, взятый для определения, мл.

## 14 Рентгенофлуоресцентное определение макрокомпонентов в почвах

### 14.1 Стандартные образцы

Для определения количественного содержания элементов в анализируемом образце используют стандартные образцы, имеющие похожую с анализируемым

объектом матрицу по составу компонентов. Ввиду большого разнообразия состава объектов анализа природного и промышленного происхождения, а также с учетом разнообразия и сложности решаемых задач выпускается большое число стандартных образцов, предназначенных для различных отраслей промышленности и исследовательских лабораторий. Это стандартные образцы руд, горных пород, почв, продуктов и полупродуктов химических и металлургических производств. Стандартные образцы, изготовленные из природных и технологических веществ, аттестуются на основе данных всестороннего химико-аналитического и метрологического контроля в нескольких лабораториях с использованием наиболее точных методов анализа, прецизионных приборов и особо чистых реактивов. После усреднения и обработки результатов в метрологическом центре образец заносится в реестр стандарта и получает паспорт-аттестат, в котором указаны содержание компонентов и погрешности. Число типов стандартных образцов, имеющих официальный статус на международном и национальном уровнях, ограничено и обеспечивает решения всех практических задач. Крайне необходимы эталоны для целей мониторинга за состоянием окружающей среды: атмосферы, гидросферы и почв. Если стандартный образец не имеет официального статуса, то он называется веществом сравнения, для которого обычно точно аттестовано содержание только одного или нескольких компонентов стандартного образца, реже приводятся данные о его физико-химических свойствах.

Для оценки результатов измерений с помощью стандартных образцов строят градуировочную функцию, выражающую зависимость аналитического сигнала ( $Y$ ) от количества определяемого компонента в пробе ( $X$ ) (рисунок 2) по уравнению регрессии:

$$Y = a + bX, \quad (15)$$

где  $a$  – соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат;

$b$  – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Уравнение регрессии находят методом наименьших квадратов.

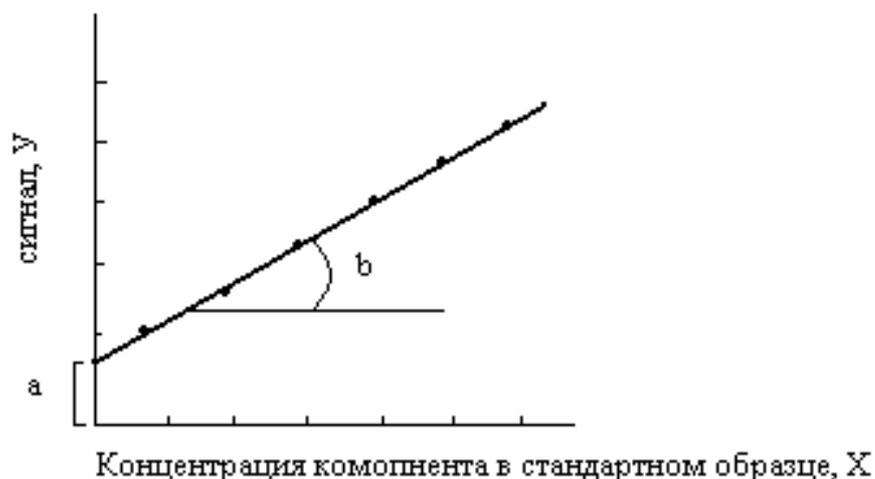


Рисунок 2 – Линейная градуировочная функция

Для получения правильного результата анализа по методу градуировочного графика подбирают эталоны идентичные пробе не только по химическому составу, но и по физико-химическим свойствам. Только в этом случае можно быть уверенным в отсутствии неучтенных систематических погрешностей. Главными причинами систематической погрешности является матричный эффект - несовпадение химического состава по основным компонентам проб и эталонов, влияние «третьих элементов», т.е. других, не определенных компонентов в пробе, отсутствующих в эталонах и различия в физико-химических свойствах.

Если идентичные пробам эталоны отсутствуют, то избежать систематических погрешностей или свести их к минимуму можно с помощью метода добавок. В этом случае при построении градуировочной функции непосредственно добавляют известные количества определяемого компонента к отдельным навескам анализируемого образца. Из результатов измерения образцов без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рисунке 3.

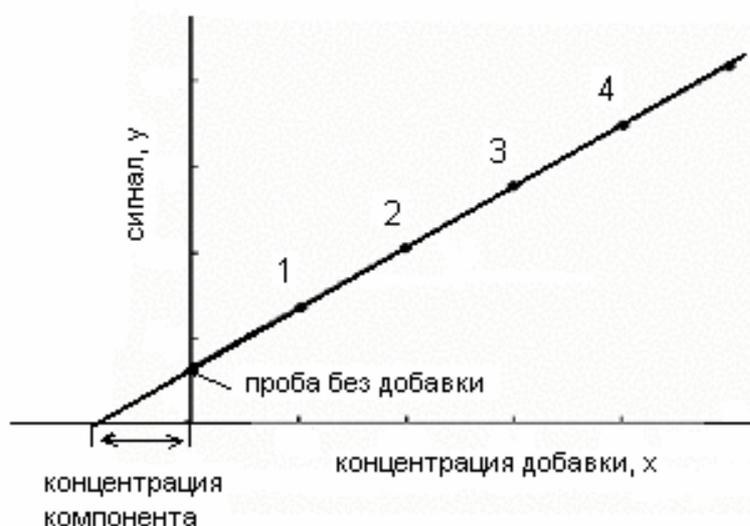


Рисунок 3 – Градуировочный график по методу добавок

## 14.2 Ход анализа

Руду измельчают в ступке до однородного состояния, засыпают в кювету около 0,2 - 0,5 г, создают гладкую внешнюю поверхность и сканируют на «Спектроскане LF» при параметрах сканирования определяемых макроэлементов, показанных в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры и условия анализа компонентов в рудах

Компонент	Ca	Fe	Ti	Mn
Диапазон длин волн, мÅ	3000 - 3150	1850 - 2050	2670-2810	2010-2160
Аналитическая линия	K <sub>β</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>
λ max линии пика, мÅ	3089	1938	2750	2098
Шаг, мÅ	1	2	2	2
Время, сек	5	2	2	2
Порядок отражения	1	1	1	1

Постройте градуировочный график «интенсивность аналитической линии – содержание макроэлемента» и по значениям рассчитайте уравнение регрессии. Рассчитайте содержание компонентов (CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO) в анализируемом почвенном образце по градуировочным графикам внешних стандартов.

## Список использованных источников

- 1 **Ахмедов, С.А.** Сорбционное концентрирование и определение меди и железа в природных водах/ С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев, С.Д. Татаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2002.- Т. 68. – №11 - С.7-9.
- 2 **Горштейн, А.Е.** Основы химической технологии/ А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина; под ред. И.П. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1991. – 463 с.
- 3 Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие / Ю.Ю. Золотов, В.И. Фадеева, Т.Н. Шеловцова, В.М. Иванов. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
- 4 **Марченко, З.** Фотометрическое определение элементов/ З.Марченко. - М.: Наука, 1971.- 501 с.
- 5 **Минаева, В.А.** Методы концентрирования и определения микроэлементов природных вод, почв и растительных материалов при геохимических поисках рудных месторождений: методическое руководство/ В.А. Минаева.- Караганда: КГУ, 1980. – 84 с.
- 6 **Писаренко, В.В.** Основы технического анализа/ В.В. Писаренко, Л.С. Захаров. – М.: Высшая школа, 1972. – 279с.
- 7 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы/ Министерство здравоохранения РФ; Г.Г. Онищенко. - СанПиН 2.1.4.1116-02. – 2002. - №12. – С.12.
- 8 **Сальникова, Е.В.** Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие/ Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова, А.В. Стряпков. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – С. 94-95.
- 9 **Шварценбах, Г.Ш.** Комплексометрическое титрование кальция/ Г.Ш. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: изд-во «Химия», 1980. – 359с.

## Приложение А

(справочное)

### ПДК загрязняющих веществ в водной среде и почве

**ПДК вредных веществ в водной среде.** В нашей стране нет единых общегосударственных норм качества воды, поскольку её пригодность определяется конкретными требованиями отдельных видов водопользования. ПДК некоторых вредных веществ в водной среде представлены в таблице А.1. Самые высокие требования предъявляются к питьевой воде. Государственный стандарт на воду, используемую для питья и в пищевой промышленности, определяет благоприятные для человека органолептические показатели воды: вкус, запах, цвет, прозрачность, а также безвредность её химического состава и эпидемиологическую безопасность. Одни и те же требования предъявляются к воде из любого источника водоснабжения независимо от способа её обработки и конструкции водозабора и водопровода. Вкус воды обусловлен растворимыми в ней веществами (таблица А. 2). Нередко неприятный привкус и запах сообщают воде продукты разложения животных и растительных организмов, например, сероводород. Напротив, кислород, углекислый газ, небольшое количество гидрокарбоната кальция, растворённые в воде, придают ей приятный, освежающий вкус. Питьевая вода в любое время года не должна содержать менее  $4 \text{ г/м}^3$  кислорода, а наличие в ней минеральных примесей (мг/л) не должно превышать: хлоридов – 350; сульфатов – 500; железа ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) – 0,3; марганца – 0,1; меди – 1,0; цинка – 5,0; алюминия – 0,5; метафосфатов – 3,5; фосфатов – 3,5; сухого остатка – 1000. Таким образом, вода пригодна для питья, если её общая минерализованность не превышает 1000 мг/л. Очень малая минерализованность воды (ниже 100 мг/л) тоже ухудшает её вкус, а вода, вообще лишённая солей (дистиллированная), вредна для здоровья, так как её употребление нарушает пищеварение и деятельность желёз внутренней секреции. Иногда по согласованию с органами

санитарно-эпидемиологической службы допускается содержание сухого остатка до 1500 мг/л.

Таблица А.1 - ПДК вредных веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Элементы	ПДК, мг/л
1	2
Алюминий	0,5
Бериллий	0,0002
Бор	0,5
Бром	0,2
Висмут	0,1
Железо	0,3
Кадмий	0,001
Марганец	0,1
Медь	1
Молибден	0,25
Ртуть	0,0005
Свинец	0,03
Фосфор	0,0001
Цинк	1

Таблица А.2 - Предельная концентрация солей, вызывающих вкусовые ощущения

Соли	Концентрация соли, мг/л	
	Вкус еле ошутимый, неопределённый	Вкус, воспринимаемый как неприятный
NaCl	150	500 (соленый)
MgCl <sub>2</sub>	100	400 (горький)
MgSO <sub>4</sub>	200	500 (горький)
CaSO <sub>4</sub>	70	150 (вяжущий)
KCl	350	700 (горький)
FeSO <sub>4</sub>	1,5	5,0 (железистый)
MnCl <sub>2</sub>	2,0	4,0 (болотный)
FeCl <sub>2</sub>	0,3	0,5 (болотный)

Министерством здравоохранения разработаны и введены в действие от 19 марта 2002 г. (№12) санитарно-эпидемиологические правила и нормативы к

качеству питьевой воды, расфасованной в емкости (бутыли, контейнеры, пакеты и т.д.) и предназначенной для питьевых целей, приготовления пищи. Настоящие санитарные правила не распространяются на минеральные воды: лечебные, лечебно-столовые, столовые. Безвредность воды по химическому составу определяется её соответствием нормативам по содержанию основных солевых компонентов, токсичных металлов I, II и III классов опасности (таблица А.3), токсичных неметаллических элементов и галогенов, органических веществ антропогенного и природного происхождения. В зависимости от качества воды, улучшенного относительно гигиенических требований к воде централизованного водоснабжения, а также дополнительных медико-биологических требований, расфасованную воду подразделяют на две категории:

- первая категория – вода питьевого качества (независимо от источника её получения) безопасная для здоровья, полностью соответствующая критериям благоприятности органолептических свойств, безопасности в эпидемическом и радиационном отношении, безвредности химического состава и стабильно сохраняющая свои высокие питьевые свойства;

- высшая категория – вода безопасная для здоровья и оптимальная по качеству (из самостоятельных, подземных, предпочтительно родниковых или артезианских, водоисточников, надежно защищенных от биологического и химического загрязнения). При сохранении всех критериев для воды 1-й категории питьевая вода высшей категории должна соответствовать критерию физиологической полноценности по содержанию основных биологически необходимых макро- и микроэлементов и более жестким нормативам по ряду органолептических и санитарно-токсикологических показателей.

Таблица А.3 – Критерии безвредности химического состава расфасованных вод

Токсичные металлы	Нормативы качества, не более мг/л		Показатель вредности*	Класс опасности
	I - категория	II - категория		
Алюминий	0,2	0,1	с.-т.	2
Барий	0,7	0,1	с.-т.	2
Бериллий	0,0002	0,0002	с.-т.	1
Железо (суммарно)	0,3	0,3	орг.	3
Кадмий (суммарно)	0,001	0,001	с.-т.	2
Кобальт	0,1	0,1	с.-т.	2
Литий	0,03	0,03	с.-т.	2
Марганец	0,05	0,05	орг.	3
Медь (суммарно)	1	1	орг.	3
Молибден (суммарно)	0,07	0,07	с.-т.	2
Натрий	200	20	с.-т.	2
Никель (суммарно)	0,02	0,02	с.-т.	3
Ртуть (суммарно)	0,0005	0,0002	с.-т.	1
Селен	0,01	0,01	с.-т.	2
Серебро	0,025	0,025	с.-т.	3
Свинец (суммарно)	0,01	0,005	с.-т.	2
Стронций	7	7	с.-т.	2
Сурьма	0,005	0,005	с.-т.	2
Хром (VI)	0,05	0,03	с.-т.	3
Цинк	5	3	орг.	3
* Лимитирующий признак вредности вещества, по которому установлен норматив: «с.-т.» – санитарно-токсикологический; «орг.» – органолептический.				

**ПДК загрязняющих веществ в почве.** Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров – среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение долгого времени, постепенно приближаясь к предельно допустимым концентрациям. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в

почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами. Таким образом, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяются не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв. В отличие от воздуха и воды почвы зонально-генетического ряда настолько разнятся друг от друга по химическому составу и свойствам, что для них не могут быть установлены унифицированные уровни ПДК. В настоящее время для ряда тяжёлых металлов установлены ориентировочно-допустимые количества (ОДК) их содержания в почвах, утверждённые приказами органов здравоохранения № 1968 – 79, 25546 – 82, 3210 – 85 и 4433 – 87, которые используются вместо ПДК (таблица А. 4).

При превышении допустимых значений содержания тяжелых металлов в почвах эти элементы накапливаются в растениях в количествах, превышающих их ПДК в кормах и продуктах питания.

Таблица А.4 - ОДК (ПДК) тяжёлых металлов в почве, мкг/кг

Металл	ОДК (ПДК)	Форма элемента
Мышьяк	2,0	Валовое содержание
Ртуть	2,1	То же
Свинец	32,0	«
Свинец + ртуть	20,1 + 1,0	«
Хром (VI)	0,05	«
Марганец	1500	«
Ванадий	150	«
Марганец + ванадий	1000 + 100	«
Сурьма	4,5	«
Медь	3,0	Подвижные соединения
Никель	4,0	То же
Цинк	23,0	«
Кобальт	5,0	«
Хром	6,0	«