

J. Veldre.

Vee sanitaar-keemilise
analüüsi meetodid

И. А. Велдре.

Методы санитарно-хими-
ческого анализа воды

A-114455

NSV LIIDU MEDITSIINITEADUSTE AKADEEMIA
EESTI EKSPERIMENTAALSE JA KLIINILISE MEDITSIINI INSTITUUT

АКАДЕМИЯ МЕДИЦИНСКИХ НАУК СОЮЗА ССР
ЭСТОНСКИЙ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И КЛИНИЧЕСКОЙ
МЕДИЦИНЫ

VEE SANITAAR-KEEMILISE ANALÜÜSI MEETODID

I.Veldre

МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

И.А.Велдре

Tallinn -1965- Таллин

NSV LIIDU MEDITSIINITEADUSTE AKADEEMIA
EESTI EKSPERIMENTAALSE JA KLIINILISE MEDITSIINI
INSTITUUT
TOKSIKOLOOGIA JA TÖÖHÜGIEENI LABORATOORIUM

VEE SANITAAR-KEEMILISE ANALÜÜSI
MEETODID

Koostanud bioloogia-
kandidaat

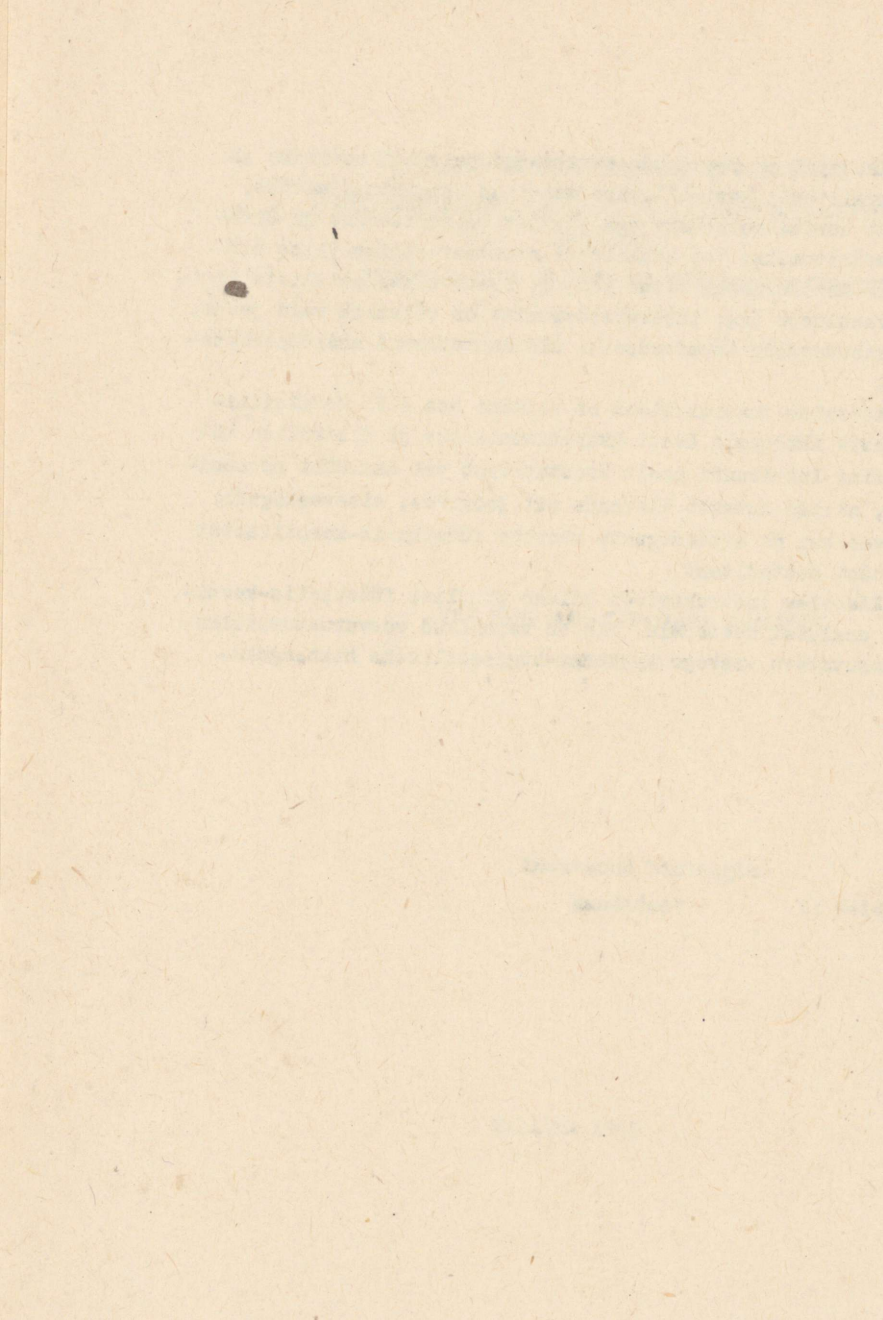
I. Veldre

Tallinn 1965

Kaasajal on veekogude sanitaarse seisundi uurimine ja vee kvaliteedi kontrollimine muutunud üha aktuaalsemaks, vastav uurimismetoodika aga järjest keerulisemaks ja dife-
rentseeritumaks. Vee kvaliteedi sanitaar-hügieeniline hin-
damine kontrollanalüüside põhjal, eriti süstemaatiliste kont-
rollvaatluste õige interpreteerimine on võimalik vaid juhul,
kui kasutatakse standardseid, üldkasutatavaid analüüsimeeto-
deid.

Käesolev instruksioon on esimene osa NSVL Meditsiini-
teaduste Akadeemia Eesti Eksperimentaalse ja Kliinilise Me-
ditsiini Instituudi poolt koostatavast vee analüüsi metoodi-
kast, milles antakse ülevaade nii joogivee, siseveekogude,
merevee kui ka mitmesuguste reovete füüsikalise-keemilistest
analüüsi meetoditest.

Käesolev instruksioon hõlmab põhilisi füüsikalise-keemi-
lisi analüüsi meetodeid, mis on vajalikud veevarustusallika-
na kasutatava veekogu sanitaar-hügieeniliseks hinnanguks.



S I S U K O R D

	lk.
I. VEEPROOVI VÕTMINE, KONSERVEERIMINE JA VEE ANALÜÜSI PÕHIJÕONED	1
II. VEE FÜSIKALISTE OMA DUSTE UURIMINE	4
1. Temperatuur	4
2. Hägusus	4
3. Sade	4
4. Läbipaistvus	5
5. Hõljuvad ained	5
6. Värvus	7
7. Lõhn	8
8. Maitse	10
III. VEE KEEMILISE KOOSTISE MÄÄRAMINE	11
1. Aktiivne reaktsioon (pH)	11
2. Aktiivne kloor	14
3. Ammoniaagi lämmastik	16
4. Nitritite lämmastik	21
5. Nitraatide lämmastik	24
6. Hapendumus	28
7. Lahustunud hapnik	33
8. Biokeemiline hapnikutarvidus (BHT)	36
9. Nafta	41
10. Fenoolid	42
11. Leelisus	46
12. Karedus	48
13. Kuivjääk	50
14. Kaltsium	52
15. Magneesium	53
16. Naatrium ja kaalium	53
17. Raud	55
18. Kloor-ioon	57
19. Sulfaat-ioon	61
20. Fosfaadid	63
21. Jood	70

	lk.
22. Fluor	66
23. Väävelvésinik	76
24. Vaba süsihappegaas	78
25. Agressiivne süsihappegaas	79

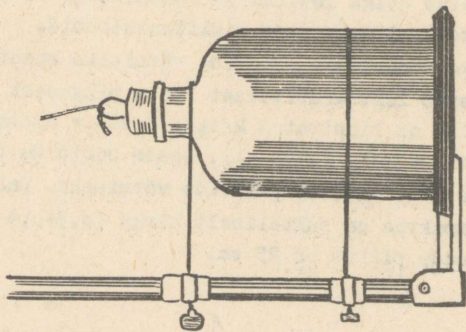
I. VEEPROOVI VÕTMINE, KONSERVEERIMINE JA VEE ANALÜÜSI PÕHIJÕONED

Veeproovid lahtistest veekogudest võetakse projekteeritava veevärgi veehaarde kohalt nii veepinnalt (0,3 m veepinnast) kui ka sügavalt (vahetult veehaarde kohast). Töötava veevärgi puhul võetakse proovid otse pumpade juurest. Veeallika vee kvaliteedi hindamiseks tuleb vett analüüsida vähemalt 3 korda igal aastaajal. Järvedest ja veehoidlatest võetakse proove veel peale tugevat ja kestvat lainetust, vahetult merresuubuvatest jõgedest aga meretuulte tugevaima mõju perioodil.

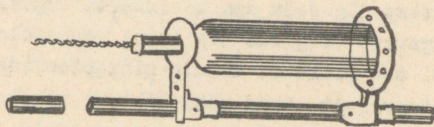
Sügavate (sügavus üle 10 m) veehoidlate ja järvede uurimisel ei saa piirduda ainult pinnaproovidega, vaid tuleb võtta ka sügavamalt, kuna põhjakihtide vee keemiline koostis, füüsikalised omadused ja mikroorganismid on tunduvalt erinevad kui pinnakihtides.

Veeproovide võtmiseks kasutatakse mitut tüüpi batomeetreid, neist kõige levinum ja otstarbekam on Rutneri batomeeter ja tema mitmesugused modifikatsioonid.

Väikesemahuliste proovide võtmiseks kasutatakse seadet, mis koosneb lahtikruvitavast 1,5 m pikkusest metallvardast, mille otsa on kinnitatud ketas. Kettale asetatakse rõnga abil kinnitatav pudel. (joon. 1). Seade sobib ka bakterioloogiliste ja lahustunud hapniku proovide võtmiseks. Lahtivõetult on aparaat kompaktne ja suhteliselt kerge (0,3-0,4 kg), üksikute varda osade pikkus on 25 cm.



Joon. 1



Joon. 2

Suurte veehulkade võtmiseks kasutatakse seadet, mis eelmisest efinneb ainult ketta suuruse ja vardal liikuvate rõngaste arvu poolest. Rõngastel on erinevad diameetrid, mis võimaldab proovi võtmiseks kasutada erineva suurusega pudelid. Varda üksikute osade pikkus on ca 0,5 m ja kogupikkus 2 m. Seade on varustatud varda alumise osa külge kinnituva raskusega (joon. 2) ja ülemise osa külge kinnituva rõngaga. See võimaldab võtta proove sügavamatest veekihtidest. Selleks kruvitakse raskus varda alumise otsa külge ja rõnga külge seotakse vajaliku pikkusega nõör. Enne aparraadi vettelaskmist suletakse pudel korgiga, mille külge seotakse samuti nõör. Kui aparraat on lastud vajalikule sügavusele, tõmmatakse nõöri abil kork pudelilt. Seadet hoitakse vees kuni lakkab mullide eraldumine vee pinnal. Sellise seadeldisega saab proove võtta ka paadist, laevalt, sillalt või tammilt. Vajaduse korral võib tervet seadet või selle üksikuid osi steriliseerida.

Vesi keemiliseks analüüsiks võetakse puhtaks pestud (seebita) ja korduvalt destilleeritud veega loputatud pudelisse. Enne proovi võtmist pestakse pudelit 2-3 korda uuritava veega. Veeproovi võtmiseks on kõige sobivamad klaaskorgiga pudelid. Viimaste puudumisel kasutatakse kas kork või kummikorgiga pudelid. Korgi alla asetatakse sel puhul pergamentpaberi tüki. Põhjalikuks keemiliseks analüüsiks kulub 5 liitrit, lühianalüüsiks 2 liitrit vett.

Pudelid täidetakse veega korgini ja suletakse klaaskorgiga, kusjuures vee ülihulk surutakse välja nii, et ei jääks õhumulle pudelisse. Kork- ja kummist korgi puhul jäetakse veenivoo ja korgi vahele õhuruum. Sama tehakse ka klaaskorgiga pudelitega talvel.

Proovid lahustunud hapniku määramiseks võetakse tavaliselt 150 milliliitriksesse klaaskorgiga pudelitesse. Proovi võtmiseks vee pinnakihi ühendatakse hapnikupudel liitrilise pudeliga. Mõlemad pudelid suletakse kummikorgiga. Mõlemit korki läbib kaks klaastoru, üks neist ulatub pudeli põhjani, kuna teine lõpeb korgi all. Hapnikupudeli lühike toru ühendatakse liitrilise pudeli pika toruga. Hapnikupudel lastakse vette ja samaaegselt imetakse liitrilisest pudelist õhk. Sügava-

matest kihtidest veeproovi võtmisel asetatakse mõlemad anumad selliselt, et liitrilise pudeli välimine toru oleks kõrgemal kui hapnikupudeli sisemine toru. Pudelikinnitatakse sobiva statiivi külge ja lastakse koos raskusega soovitava le sügavusele. Pudelite laskumise ajal pudelisse sattuv vesi surutakse rõhkude vahe tõttu liitrilisse pudelisse. Statiiv tõstetakse üles, kui veepinnal ei teki enam õhumulle. Täidetud hapnikupudeli kummikork asendatakse lihvitud klaas-korgiga, jälgides, et pudelisse ei jääks õhumulle.

Analüüsi tulemused on seda tõepärasemad, mida kiiremini teostatakse analüüs, sest vee keemiline koostis võib seisimisel tunduvalt muutuda. Madal temperatuur pärsib keemilisi reaktsioone, seepärast võib külmutuskapis säilitamisel keemiliselt analüüsida veel 48 (nõrgalt reostunud vesi) kuni 72 tunni jooksul (mittereostunud vesi).

Veeproovide konserveerimine

Vajadusel säilitada veeproove üle ööpäeva kasutatakse mitmesuguseid konserveerimismeetodeid vee keemilise koostise stabiliseerimiseks. Ammoniaagi ja hapendumise määramiseks lisatakse veele 2 ml 25 %-list väävelhapet 1 l vee kohta. Hõljuvate ainete, nitritite ja nitraatide määramiseks lisatakse 2 ml kloroformi 1 l veele. Pärast kloroformi lisamist tuleb vett tugevasti loksutada. Mineraalse lämmastiku ühendite stabiliseerimisel on 0,1 g elavhõbeoksiidi lisamine 1 l veele tunduvalt efektiivsem orgaanilistest konserveerimisvahenditest.

Veeproovides määratakse tavaliselt järgmised näitajad: vee temperatuur, lõhn (iseloom ja tugevus pallides), läbipaistvus (kirjaproov), värvus kraadides, hägusus ja sade (kirjeldatakse iseloom), hõljuvad ained mg/l (määratakse, kui vee läbipaistvus < 10 cm), aktiivne reaktsioon (pH), leelisus mg-ekvivalentides 1 l kohta, üld- ja karbonaatne karedus mg-ekv/l, kuivjääk mg/l, kaltsium (Ca^{2+}) magneesium (Mg^{2+}), summaarne raud (Fe), kolmeväärne raud (Fe^{3+}), kloriidid (Cl^-), ammoniumisoolad (NH_4), sulfaadid (SO_4^{2-}),

nitritid (NO^-) nitraadid (NO_2^-) mg/l vees, hapendumus mg hapnikku l l vees, väävelvesinik - H_2S (määratakse vaid tugeva lõhna esinemise korral) mg/l.

Lahtistes veekogudes määratakse veel biokeemiline hapniku tarvidus 5 ööpäeva jooksul (BHT_5) mg/l ja lahustunud hapnik mg/l.

II. VEE FÜSİKALISTE OMDUSTE UURIMINE

1. Temperatuur

Vee pinnakihi temperatuuri mõõtmiseks on soovitatav kasutada metallraamis termomeetrit. Termomeeter asetatakse vette nii, et alumine, metallkilega kaitstud osa oleks ca 20 cm sügavusel. 10 minuti pärast loetakse termomeetri näidud $0,1^\circ$ täpsusega. Sügavamate veekihtide temperatuuri mõõdetakse batomeetrisse asetatud termomeetri abil. Selleks tuleb batomeetrit hoida 10 minutit vastaval sügavusel ja määrata vee temperatuur kohe peale batomeetri väljatõmbamist.

2. Hägusus

Vee hägusust põhjustavad mitmesuguses dispersiooniastmes esinevad tahke aine osakesed. Kui aine disperssus on väga suur, vesi opalestseerub. Vee hägusust määratakse katsutites, kuhu valatakse eelnevalt pudelis hästi loksutatud uuritav vesi umbes 10 cm kõrguse sambana.

Vees esineva hägu kirjeldamiseks ja ta hulga ligikaudseks määramiseks kasutatakse järgmisi termineid: hägu puudub, vesi opalestseerub, nõrk hägu, märgatav hägu, tugev hägu.

3. Sade

Sade tekib vees hõljuvate ainete sadenemisel või vee säilitamisel toimunud keemiliste reaktsioonide tulemusena: sadeneb kaltsiumkarbonaat, rauaoksiid, manganoksiidid jne. Sa-

deme iseloomu ja mahtu uuritava vee pudelis iseloomustatakse järgmiselt: sade puudub, vaevaltmärgatav sade, tugev sade. Eriti tugeva sademe korral märgitakse sademe kihi paksus võrreldes üldise vedeliku mauga pudeliga. Sadet iseloomustatakse: helbeline, mudane, liivane jne. Samuti tuleb iseloomustada sademe värvust.

4. Läbipaistvus

M ä ä r a m i n e k i r j a p r o o v i a b i l.
Vee läbipaistvus oleneb vees leiduvatest hõljuvatest ainetest. Lihtsaim ja kõige levinum läbipaistvuse määramismeetod on standardkirja lugemine läbi lamedapõhjalises hästilihvitatud klaassilindris asuva veesamba. Silindri põhi on lahti võetav ja ta kinnitub metallkruvide abil. Enne määramist loksutatakse uuritavat vett pudelis tugevasti. Kui vett ei loksutata, tuleb märkida, kui kaua vesi on selginud. Vesi valatakse silindrisse, mille põhjast 4 cm kaugusele asetatakse standardkiri ja veesamba kõrgust muutes märgitakse samba kõrgus, mille juures kiri on veel selgesti loetav. Läbipaistvus määratakse sentimeetrites 0,5 cm täpsusega. Määrata tuleb hästivalgustatud ruumis, kuid mitte otseses päikesevalguses. Läbipaistvuse määramine annab orienteeruva ettekujutuse vees leiduvatest hõljuvatest ainetest.

5. Hõljuvad ained

Joogivees ja veevarustusallikate vees kasutatakse hõljuvate ainete määramiseks standardset meetodit - filtrimist läbi Gooch'i tiigli. Vähesed hõljuvate ainete sisalduse korral sobib filtrimine läbi kindla diameetriga pooridega membraanfiltrite.

A. Hõljuvate ainete määramine filtrimisel läbi Gooch'i tiigli. Tiigel, millest on läbi filtritud puhast vett, kuivatatakse termostaadis 105° juures konstantse kaaluni. Seejärel filtritakse läbi tiigli 1 l uuritavat vett (tugeva hõlgususega vett võib võtta vähem), kuivatatakse jällegi 105°

juures, jahutatakse eksikaatoris ning kaalutakse. Kaalude vahel annab hõljuvate ainete hulga milligrammides 1 l vee kohta.

B. Määramine membraanfiltrite abil. Kasutades hõljuvate ainete määramiseks membraanfiltreid ja klaaslehtriiga Goldmani aparati, saadakse häid tulemusi. Soovitav on kasutada planktonifiltreid nr. 4, mille keskmine pooride diameeter on 0,4 mikroni.

Filtreid ettevalmistus. Filtrid puhutakse vatiga ja asetatakse 15 minutiks destilleeritud veega täidetud keeduklaasidesse keema. Seejärel valatakse vesi ära, lisatakse veelkord vett (50 ml) ja keedetakse uuesti. Niiske filter viiakse eelnevalt konstantse kaaluni kaalutud klaasbüksi ja kuivatatakse kuivatuskapis loo - 105° juures konstantse kaaluni, milleks kulub umbes 2 - 3 tundi. Eksikaatoris säilitamisel püsib filtrite konstantne kaal kuni kolm nädalat.

Määramine. Filter asetatakse lehtriile ja filtritakse vaakumis kindel hulk vett (1 - 10 mg/l hõljuvate ainete puhul umbes 500 - 1000 ml vett). Vaakuumi tekitamiseks kasutatakse Komovski õlipümpa ja ca 10 liitrit liist pudelit puhvriina ning vaakuumi määramiseks lihtsat elavhõbe manomeetrit. Olenevalt vee kvaliteedist võib filtreerimine kesta 1 - 2 tundi, mõnikord isegi 10 tundi.

Aeglustunud filtreerimisel liibuvad hõljuvate ainete osakesed lehtri seintele, seetõttu tuleb filtrimise lõpul lehtri seinu hõõruda klaaspulgakesega, mille ots on kaetud kummiga. Seejärel pestakse seinad ja klaaspulk destilleeritud veega. Filtrimise lõpul võetakse filter ettevaatlikult lehtriilt ja kuivatatakse büksis loo - 105° juures konstantse kaaluni.

Hõljuvate ainete sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(B - A) \cdot 1000}{V} \text{ mg/l}$$

kus B - filtri kaal koos sademega (milligrammides),

A - tühja filtri kaal milligrammides,

V - analüüsiks võetud uuritava vee hulk milliliitrites.

6. Värvus

Värvuse määramine võrdlusskaala abil. Värvuse intensiivsuse kindlakstegemiseks võrreldakse uuritavat vett lahustega, mis imiteerivad vee värvust. Standardlahusena kasutatakse plaatina-koobalt või kroom-koobalt skaalat.

Koobaltsulfaadi ja kaalkumdikromaadi lahuste segamisel saadakse püsiv skaala, mille värvus hästi imiteerib humiainete värvust vees.

Lahuste valmistamine: 1. 0,25 g kaaliumdikromaati ($K_2C_2O_7$) lahustatakse destilleeritud vees, lisatakse 1 ml kontsentreeritud väävelhapet (erikaal 1,84) ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini. 2,5 g koobaltsulfaati ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) lahustatakse destilleeritud vees, lisatakse 0,5 ml kontsentreeritud väävelhapet ja täidetakse destilleeritud veega 500 ml-ni.

3. Võetakse 5 ml väävelhapet erikaaluga 1,84 ja täidetakse destilleeritud veega 500 milliliitrini. Kõik kolm lahust segatakse järgmises vahekorras: 350 ml kaaliumdikromaadilahust, 200 ml koobaltsulfaadilahust ja 450 ml väävelhapet. Saadud lahuse värvus on 500°. See lahus on põhilahuseks värvuse standardskaala valmistamisel. Lahus võib pimedas säilitamisel püsida pikemat aega.

Standardskaala valmistatakse põhilahusest loo milliliitrilistes Nessleri silindrites, võttes erinevad hulgad lahust (vt. tabel 1) ja täites loo milliliitrini väävelhappelahusega (reaktiiv 3).

Tabel 1

Värvuse skaala

Standardlahuse																				
hulk ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16							
Värvuse kraadid	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80							

Silindrid peavad olema värvusetust klaasist ühtlase kõrguse ja diameetriga. Skaalat säilitatakse pimedas, silindrid

suletakse korgiga, 2 - 3 kuu järele tuleb valmistada põhilahusest uus skaala.

M ä ä r a m i n e. Sõmasugusesse silindrisse nagu kasutati skaala valmistamiseks valatakse 100 ml uuritavat vett ning võrreldakse standardskaalaga ta värvust vaadates ülalt valgel taustal. Värvus märgitakse skaala kraadides. Värvust 1 - 50 kraadini tuleb märkida täpsusega 1 kraad, 51 - 100-ni - 5 kraadi, 101 - 250-ni - 10 kraadi ja 251 - 500 kraadini täpsusega 20 kraadi.

Hägust vett tuleb enne määramist kas filtrida või tsentrifugida. Kui uuritava vee värvus on üle 80°, võetakse võrdluseks vähem vett ja täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni. Värvuse hindamisel võetakse arvesse ka tehtud lahjendust.

7. Lõhn

Majapidamis-joogivee omaduste hindamisel on lõhn üks tähtsamaid näitajaid. Lõhn võimaldab määrata mõningaid keemilisi ühendeid juba üsna väikestes kontsentratsioonides, sageli isegi nii väikestes, et keemilised määramismeetodid seda ei võimalda. Lõhna määramise puuduseks on selle meetodi ebapüsiv täpsus, ka esinevad tunduvad kõikumised vastavalt määraja individuaalsetele haistmisvõimetele.

Lõhna määramine toatemperatuuril. Uuritavat vett valatakse kuni 2/3 kolvi või pudeli mahust, anum suletakse klaas või korgist korgiga, loksutatakse tugevasti. Seejärel avatakse kork ja nuusutatakse. Lõhna kirjeldatakse nagu märgitud tabelis 2. Kõige märgatavam on lõhn esmakordsel nuusutamisel, korduval nuusutamisel langeb haistmisteravus.

Lõhna määramine soojendamisel. 250 ml Erlenmeyeri kolbi valatakse 100 ml uuritavat vett, kolb suletakse uuriklaasiga, ja soojendatakse elektripliidil 60 kraadini, loksutatakse ringlevate liigutuste abil, avatakse kolb ja kiiresti nuusutatakse.

Lõhna intensiivsust määratakse pallides, sealjuures märgitakse ka lõhna iseloom. Lahjenduste meetodil on samuti või-

malik määrata lõhna intensiivsust. Lõhna iseloomustatakse tabelis 2 ja tabelis 3 märgitud terminitega.

Tabel 2

Lõhna iseloomu hindamine

Nimetus	Lõhna iseloom
Aromaatne	kurgi, lille
Raba	muda, kõntsa
Roiskunud, mäda	fekaal, reovee
Puidu	puukoore, märgade laastude
Mulla	värskelt küntud mulla
Hallituse	kopitanud, läppunud
Kala	kalarasva, kala
Väävelvesiniku	mädamuna
Rohu	niidetud heina
Ebamäärane	kõik lõhnad, mis ei sobi eelmiste iseloomustuste alla

Peale ülaltoodute võib lõhna iseloomustamiseks kasutada veel termineid nagu kloeri, feneoli, kloorfenooli, nafta jt.

Tabel 3

Lõhna intensiivsuse skaala pallides

Pallid	Termin	Iseloomustus
0	Puudub	Lõhna pole võimalik ka laboratoorselt sedastada.
1	Õige nõrk	Alaline vee tarvitaja ei tunne lõhna, mis on aga avastatav kogunud määraja poolt laboratooriumis
2	Nõrk	Alaline vee tarvitaja märkab lõhna alles pärast sellele tähelepa-

		nu juhtimist
3	Märgatav	Lõhn on tarvitaja poolt selgesti tuntav, põhjustades veelaiva hinnangu, kuid ei sunni loobuma vee tarvitamisest
4	Tugev	Tugev lõhn, mis võib põhjustada vee joomisest loobumist
5	Väga tugev	Väga tugev lõhn, mis muudab vee joomiskõlbmatuks

Lõhna intensiivsuse määramine lahjendusmeetodil. Lõhna intensiivsust määratakse lahjendamisel lõhnavaba veega. Lõhnavaba vesi saadakse destilleeritud vee keetmisel või hariliku vee käsitamisel aktiivsõega (0,6 g sütt 1 l vee kohta). 30 minuti möödumisel segatakse tugevasti ja filtritakse läbi vati. Kõik see toimugu lõhnavabas ruumis.

Lõhna intensiivsuse määramiseks valatakse 500 ml-lisse Erlenmyeri kolbi 200 ml uuritavat vett ja lahjendatakse 200 ml lõhnavaba veega. Selliselt saadakse lahjendus 1:1. 200 ml lahjendatud vett viiakse jällegi 500 ml-lisse kolbi ja lahjendatakse uuesti 200 ml lõhnavaba veega, nüüd on juba 4-kordne lahjendus. Jätkates lahjendamist ülalkirjeldatud viisil saadakse 8, 16 jne. kordsed lahjendused. Seda korratakse niikaua, kuni kahes kõige suuremas lahjenduses enam lõhna ei tunta. Seejärel, pärast tugevat loksutamist, määratakse kolvides lõhna esinemine alustades kõige suurema lahjendusega kolvist. Määramisel ei tohi lõhna olla kahes kõige suuremas lahjenduses.

Lõhna künniseks on kõige suurem lahjendus, kus lõhna veel tuntakse.

8. Maitse

Maitset määratakse ainult täiesti puhastes ja mitteinfitseeritud vetes. Määratakse toatemperatuuril (16 - 18° juures) ja soojendamisel 60°-ni. Maitse määramisel võetakse vett

suhu väikeste suutäitena, kuid ei neelata. Märgitakse vee maitse (soolane, kibe, lääge jne.) ning kõrvalmaitset (leeliseline, raua-, kloori- metalli jne.).

Maitse ja kõrvalmaitse intensiivsus määratakse ka pallides nii nagu see kirjeldatud lõhna puhul.

III. VEE KEEMILISE KOOSTISE MÄÄRAMINE

1. Vesinikioonide kontsentratsioon (pH)

A. Määramine läbipaistvas ja värvusetus vees.

Vähepuhverdunud pinnaveses võib veeproovi transportimisel süsihappegaasi eraldumise ja bioloogiliste protsesside tulemusena muutuda vee reaktsioon (pH). Seetõttu tuleb pH määrata veeproovi võtmisel. Määramiseks kasutatakse vedelskaalasid ja mitmesuguseid indikaatoreid. Nii on võimalik määrata pH 0,02 täpsusega.

Ligikaudne vesinikioonide kontsentratsioon määratakse nn. segaindikaatoriga kohapeal. See ligikaudne määramine võimaldab hilisemal täpsemal määramisel valida sobivat indikaatori.

S e g a i n d i k a a t o r i v a l m i s t a m i n e :

1. 0,02 % metüülpunase lahus - 0,01 g metüülpunast lahustatakse 25 ml etüülalkoholis. Algul hõõrutakse metüülpunane ahaatuhmris vähese piiritusega, lisatakse 0,37 ml kümnendiknormaalset naatriumhüdrosiidi lahust ja täidetakse mõõtkolvis 50 ml-ni süsihappegaasivaba destilleeritud veega.

2. Broomtümoolsinine (0,04 % lahus) - 0,04 g broomtümoolsinist lahustatakse 25 milliliitris etüülalkoholis, lisatakse 0,64 ml kümnendiknormaalset naatriumhüdrosiidi ja täidetakse destilleeritud veega loo milliliitriini.

3. Segaindikaatori valmistamiseks võetakse üks osa metüülpunast ja kaks osa broomtümoolsinist. Valmistatud indikaato-

ri abil on võimalik määrata pH=5 - 8,5, seega piirides, mis vastab enamikule looduslikest vetest.

M ä ä r a m i n e: Katsutisse valatakse 5 ml uuritavat vett, lisatakse 0,3 ml segaindikaatori, loksutatakse segi ja võrreldakse varemvalmistatud erinevaid pH värvusi imiteeriva vedelskaalaga või selle järgi joonistatud standardskaalaga. Skaala valmistatakse intervallidega 0,2 pH.

Ligikaudsel määramisel võib uuritava vee värvust hinnata tabel 4 järgi.

Tabel 4

pH ligikaudne määramine

Uuritava vee värvus	pH
Roosakas-oranz	5,0
Helekollane	6,0
Heleroheline	7,0
Rohekassinine	8,0

B. pH määramine hägustes ja värvunud vetes indikaatorpaberite abil.

Hõljuvate ainete sisalduse tõttu tugevasti hägustes või hümünainete või reovete toimel värvunud vetes vesinikioonide täpsemaks määramiseks kasutatakse klaaselektroodidega elektromeetrist meetodit (Meetodi üksikasjalik kirjeldus on antud kogumikus: Современные методы химического анализа природной воды, Изд. АН СССР, 1955).

Ligikaudseks määramiseks kasutatakse värvunud ja häguste vete puhul indikaatorpabereid.

Reaktiivid indikaatorpaberite värvimiseks:

1. 0,5 % indikaator tumevioletse lahuse - 0,5 g indikaatorit hõõrutakse ahhaatuhmris 10,8 ml kümnendiknormaalse naatriumhüdrosiidilahusega ja täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni.
2. Bromfenoolvioletse lahuse - 0,5 g indikaatorit hõõrutakse

ahhaatuhmris 7,5 ml kümnendiknormaalse naatriumhüdroksiidilahusega ja täidetakse destilleeritud veega loo ml-ni.

3. 0,5 % indikaator fenoolpunase lahus - 0,5 g indikaatorit hõõrutakse ahhaatuhmris 14,06 ml kümnendiknormaalse naatriumhüdroksiidi lahusega ja täidetakse destilleeritud veega loo ml-ni.

Indikaatorpaberite valmistamine. Harilik filterpaber lõigatakse 5 cm laiusteks ja 40 cm pikkusteks ribadeks. Indikaatorlahus valatakse Petri kaussi ja paberiribad kastetakse lahusesse. Oluline on, et paberi mõlemad pooled oleks lahusega kaetud ja et paber kuivamisel oleks mõlemilt poolt ühtlaselt värvunud. Paberid võetakse lahusest, lastakse liigne vedelik ära voolata ja kuivatatakse seejärel ruumis, kus puuduvad paberile kahjulikult mõjuvad aarud. Kuivatatud paber lõigatakse 1 cm laiusteks ja 3 cm pikkusteks ribadeks.

Skaala valmistamine. Vee reaktsiooni määramiseks pH=3 kuni pH=5,5 piirides valmistatakse puhverlahused intervallidega pH=0,5 vastavalt tabel 5.

Tabel 5

Fosfaat-tsitraat puhverlahused.

Lahuse hulk milliliitrites		
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O (0,2 n lahus sisaldab 35,61 g dinaatriumvesinikortofosfaati 1 l vees)	Sidrunhape (0,1 n lahus sisaldab 21,008 g kristalset sidrunhapet 1 liitris vees)	pH 18° juures
1,71	18,29	2,5
4,11	15,89	3,0
6,07	13,93	3,5
7,71	12,29	4,0
9,08	10,92	4,5
10,30	9,70	5,0
11,15	8,85	5,4

Võetakse seitse broomfenoolsinisega värvitud indikaatorpaberit ja kastetakse tabelis 5 märgitud viisil valmistatud puhverlahustesse. Lahus valatakse uuriklaasile. Paberit hoitakse lahuses 30 sekundit. Seejärel võetakse paber pintsetti-de abil lahusest ja asetatakse puhtale filterpaberile. Nii saadakse värviskaala helekollasest (pH=3) kuni tumesiniseni (pH=5,5). pH 5,9 kuni pH 8,8 vastava skaala valmistatakse fenoolpunase indikaatori ja fosfaat ning boor-boraatpuhverlahuste abil. Vetes, mille pH looduslike vete omast tunduvalt erineb, kasutatakse tümoolsinise indikaatorit, mis annab tu-geva värvimuutuse pH 1 kuni 3,5 piires ja pH 8,8-13 juures. Skaalat kasutatakse kas otseselt määramiseks või valmistatak-se veel niiske skaala järgi joonistatud standardskaala vee pH ligikaudseks määramiseks.

M ä ä r a m i n e: Uuritav vesi valatakse uuriklaasile. Indikaatorpaberit hoitakse 30 sekundit vees, seejärel ase-tatakse puhtale filterpaberile. Niisket indikaatorpaberit võrreldakse joonistatud skaalaga. Tugevasti värvunud vete puhul ei asetata tervet indikaatorpaberit vette, vaid niisu-tatakse ainult üht otsa. Mõnikord saadakse indikaatorpaberil 3 erinevat värvusetsooni, alumine osa on värvunud vees lei-duvate värvainetega, ülemine osa on aga ebapüsiva värvusega. Sellisel juhul kasutatakse võrdluseks keskmist paberi osa.

2. Aktiivne kloor

Aktiivne kloor satub vette keemiatööstuste reovetega ja jääkkloorina kloreeeritud reovetest. Aktiivne kloor on ebapü-siv, laguneb orgaaniliste ja mineraalainete oksideerumisel, samuti loksutamise ja päikesevalguse toimel. Seetõttu tuleb kloor määrata kohe peale proovivõtmist, kuna säilitada proo-ve aktiivse kloori määramiseks ei saa.

A. Jodomeetriline meetod on peamine aktiivse kloori mää-ramisel. Meetod põhineb aktiivse kloori poolt väljatõrjutud joodi titrimetrilisel määramisel. Määramist segavad nitri-tid, raud (III) oksiidi soolad. Segajad kõrvaldatakse lahuse hapustamisel äädikhappe ja äädikhappenaatriumi seguga (pH

4,5). (pH = 5 juures nimetatud ühendite sisaldus kuni 5 mg/l ei sega määramist).

R e a k t i i v i d:

1. Kaaliumjodiid - keemiliselt puhas.
2. Puhverlahus pH = 4,5 - 102 ml 1 m äädikhappelahust (60 g loo % hapet 1 l vees) ja 98 ml 1 m naatriumatsetaadi lahust (136,1 g kristalset soola 1 l vees) valatakse liitrilisse mõõtkolbi ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini. Puhverlahuse valmistamiseks kasutatakse eelnevalt keetmisel süsihappegaasist vabastatud vett,
3. Tiosulfaadi lahus - 0,005 n, kui kloori on alla 1 mg l l vees ja 0,01 n, kõrgema kloori sisalduse puhul. Mõlemad valmistatakse tugevama kontsentratsiooniga lahusest destilleeritud veega lahjendamisel. Lahuse konserveerimiseks lisatakse kloroformi. Naatriumtiosulfaadilahuse tiiter määratakse 0,01 n kaaliumjodaadi lahusega nagu seda kirjeldatakse peatükis "Lahustunud hapnik".
4. Tärklislahus - 0,5 g tärklist loo ml vees.

M ä ä r a m i n e: Erlenmeyeri kolbi puistatakse 0,5 g kaaliumjodiidi, lahustatakse 1 - 2 ml destilleeritud vees, lisatakse puhverlahust, mis vastaks umbes poolteisekordsele leelisusele (näit. kui leelisus on 4 mg-ekv., lisatakse 6 ml puhverlahust loo ml vee kohta) ja lõpuks loo ml uuritavat vett. Eraldunud jood tiitritakse tiosulfaadilahusega nõrga kollase värvuseni, lisatakse 1 ml tärklislahust ja tiitritakse kuni sinise värvuse kadumiseni. Leelisuse määramiseks deklorereeritakse vett eelnevalt tiosulfaadi lahusega. Aktiivse kloori sisaldus (x) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{n \cdot 0,177 \cdot 1000}{V} \text{ mg/l}$$

kus: n - 0,005 n tiosulfaadilahuse milliliitrite arv

V - määramiseks võetud vee hulk

Märkus: 1. Vähese kloori sisalduse korral võetakse tiitrimiseks rohkem vett (500 ja isegi 1000 ml), 2. Kui ollakse

veendunud, et peale aktiivse kloori teisi hapendajaid vees ei leidu, võib hapustada ka 2 ml väävelhappega (1:3).

B. Metüüloranži meetod põhineb sellel, et vaba kloor, erinevalt klooramiinist, kergesti oksideerib metüüloranži (kloramiini hapendav võime on liiga väike, et lagundada metüüloranži).

R e a k t i i v i d:

1. 0,005 % metüüloranži lahus. Lahuse tiiter vastab 0,0217 mg vabale kloorile,
2. 5 n väävelhappe lahus.

M ä ä r a m i n e: loo ml uuritavat vett hapustatakse portselankausis 2 tilga väävelhappega ja tiitritakse kiiresti pideval segamisel metüüloranži lahusega kuni püsiva roosa värvuse ilmumiseni.

Vaba kloori sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0,04 + n \cdot 0,0217 \cdot 1000 \text{ mg/l}}{V} \text{ mg/l}$$

kus: n - tiitrimiseks kulutatud metüüloranži milliliitrite arv,

V - määramiseks võetud vee hulk,

0,04 - parandustegur, mis vastab metüüloranžiga tiitrimata jäänud kloorile.

Jodomeetrilisel ja metüüloranžimeetoditel saadud kloori vahest leitakse kloramiinina esinev kloorihulk.

3. Ammoniaakaalne lämmastik

A. Otsene määramine Seignette'i soola abil.

R e a k t i i v i d:

1. Ammoniaagivaba vesi. Standardskaala valmistamiseks ja ammoniaagi määramiseks kasutatakse ammoniaagivaba destilleeritud vett. Seda saadakse destilleeritud vee veelkordsel destilleerimisel 1 - 2 ml väävelhappe (erikaal 1,84) lisandiga või sooda lisamisel ja 1/4 mahu kokkuaurutamisel.

2. Nessleri reaktiiv: 50 g kaaliumjodiidi lahustatakse 50 ml ammoniaagivabas vees, 30 g sublimaati lahustatakse 150 ml keemiseni kuumutatud destilleeritud vees. Kuum sublumaadi-lahus valatakse kaaliumjodiidi lahusesse kuni mittelahustuva punase sademe ilmumiseni. Lahus filtritakse läbi klaasvilla või hõõgutatud asbestikihi. Filtreeritud lahusele lisatakse 150 g puhast kaaliumhüdroksiidi 300 ml-is ammoniaagivabas vees. Saadud lahusele lisatakse kuni 1 liitrini ammoniaagivaba vett ja 5 ml küllastatud sublumaadilahust. Reaktiiv jäetakse pimedasse kuni täieliku selgimiseni seisma ja edaspidi säilitatakse hästisuletud anumal (mitte klaaskorgiga) pimedas. Tarvitades võetakse pipetiga ettevaatlikult lahust või dekanteeritakse, et mitte sadet üles segada.

Kui puudub sublumaat, võib Nessleri reaktiivi valmistada järgmiselt: 10 g elavhõbejodiidi hõõrutakse portselanuhmris vähese veega, pestakse saadud puder kolbi, lisatakse 5 g kaaliumjodiidi ja jahutatud leeliselahust (20 g kaaliumhüdroksiidi 50 ml destilleeritud vees) segatakse ja täidetakse lahust destilleeritud veega loo ml-ni. Jäetakse kolmeks ööpäevaks settima, vedelik valatakse sademelt ja säilitatakse pimedas.

3. Seignette'i sool: 500 g Seignette'i soola (viinhapukaalium-naatrium - $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) hõõrutakse uhmris ja lahustatakse soojendamisel vees ning täidetakse 2 liitri-ni. Seejärel lisatakse 50 ml Nessleri reaktiivi ammoniaagi eemaldamiseks. Lahus jäetakse kolmeks ööpäevaks settima, seejärel proovitakse Nessleri reaktiiviga, kas ammoniaak on täiesti eraldunud.

4. Ammooniumkloriidi põhistandardlahus: 3,819 g ammoniumkloriidi lahustatakse ammoniaagivabas vees ja täidetakse 1 liitrini. Sellest lahusest valmistatakse standard töölahus 10 ml põhilahuse lahjendamisel ammoniaagivaba veega 1 liitrini. 1 ml töölahust sisaldab 0,01 mg lämmastikku, mis vastab 0,0129 mg NH_3 .

K v a l i t a t i i v n e m ä ä r a m i n e: Uuritavale veele katsutis lisatakse 5 tilka Seignette'i soola lahust ja pärast loksutamist 5 tilka Nessleri reaktiivi. Kui vesi sisaldab ammoniaaki, tekib mõne minuti möödumisel (rohke esinemise korral kohe) kollane kuni punane värvus. Värvuse intensiivsuse järgi võib ligikaudu otsustada ammoniaagi hulga üle (tabel 6).

Tabel 6.

Vee ammoniaagisisalduse ligikaudne hindamine

Värvus külgvaates	Värvus ülalt alla vaadates	NH ₃ -sisaldus mg/l
Värvusetu	väga nõrk kollakas	0,1
Väga nõrk kollakas	nõrk kollakas	0,2
Nõrk kollakas	helekollane	0,4
Helekollane	kollane	2,0
Kollane	punakaskollane	4,0
Tugevalt kollane, sogane	punane, sogane	8,0
Punane, sogane	punane, sogane	20,0

K v a n t i t a t i i v n e m ä ä r a m i n e: Algul määratakse ammoniaak kvalitatiivselt hinnates ligikaudu ta sisaldust. Kui vee ammoniaagisisaldus ei ületa 1 mg l liitris, võetakse analüüsiks loo ml vett loo ml-lisse kolbi. Seejärel valmistatakse võrdluseks standardlahus, võttes 1 kuni 10 ml (vastavalt ligikaudsele määramisele) töölahust loo ml-lisse kolbi ja täidetakse loo-ni. Lisatakse üheaegselt nii uuritavale veele kui ka standardlahusele algul 2 ml Seignette'i soola lahust ja seejärel 2 ml Nessleri reaktiivi. Kolbe segatakse mõlemi reaktiivi lisamise järel. 10 minuti pärast võrreldakse värvusi Hehneri silindrites. Ammoniaakaalse lämmastiku sisaldusel üle ühe mg/l võetakse uuritavat vett vähem ja täidetakse ammoniaagivaba destilleeritud veega loo ml-ni. Karedate vete puhul ei piisa 2 ml-st Seignette'i soo-

last kaltsiumi ning magneesiumi lahuses hoidmiseks, siis võetakse rohkem Seignette'i soolalahust. Analüüsi käiku Seignette'i soola suurenenud hulga lisamine ei mõjusta.

Ammoniaakaalse lämmastiku sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0,01 \cdot n \cdot h \cdot 100}{h_1 \cdot V} \text{ mg/l,}$$

kus: V - analüüsiks võetud uuritava vee hulk milliliitrites,
n - võrdluslahuse valmistamiseks võetud standardlahuse hulk milliliitrites,
h - võrdluslahuse samba kõrgus Hehneri silindris cm-tes,
h₁ - uuritava veesamba kõrgus Hehneri silindris sentimeetrites.

Lämmastiku ümberarvutamiseks ammoniaagile korrutatakse lämmastiku mg/l 1,286-ga.

Püsivskaala ammoniaakaalse lämmastiku määramiseks.

R e a k t i i v i d :

1. Kaaliumkromaat - 0,10 g puhast kaaliumkromaat (K₂CrO₄) lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini.
2. Koobaltnitraat - 72 g kristalset koobaltnitraati (Co(NO₃)₂ · 6H₂O) lahustatakse ja täidetakse 1 liitrini 1 % soolhappega. 100 ml mahuga Nessleri silindritesse valatakse mitmesugused lahuste hulgad vastavalt tabel 7 ja täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni.

Tabel 7

Standardskaala ammoniaagi lämmastiku määramiseks

Kaaliumkromaadilahuse hulk, ml	Koobaltnitraadilahuse hulk, ml	Vastav ammoniaagi lämmastiku sisaldus mg/l
2,2	0,0	0,004
2,9	0,0	0,008
3,3	0,0	0,020
3,7	0,0	0,040

5,4	0,0	0,070
12,5	0,2	0,100
17,0	0,6	0,140
26,0	0,6	0,200
30,0	0,8	0,330
46,0	1,7	0,500
70,0	2,4	0,750

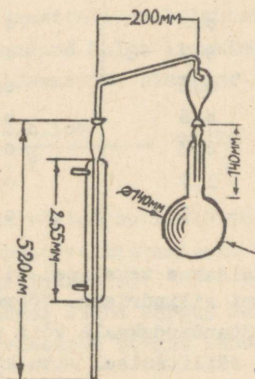
Uuritavat vett töödeldakse tavalisel viisil, kuid võrdluseks valatakse Nessleri silindrisse. Võrreldakse standardiga 10 minuti pärast. Standardskaala võib püsida tolmu eest kaitstult pimedas kohas säilitamisel mitu kuud. Tuleb silmas pidada, et tabelis 7 toodud arvud on ligikaudsed. Täpse kontsentratsiooni määramiseks tuleb püsivskaalat võrrelda standardlahusega ja seda korrata uute reaktiivide kasutuselevõtmisel.

B. Määramine destillatsiooniga.

Ammoniaaki destilleeritakse uuritavast veest veeaurudega fosfaatse puhverlahuse lisamisega, et lahuse pH oleks 7,4. Puhverlahus valmistatakse järgmiselt: lahustatakse 14,3 g KH_2PO_4 ja 90,15 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ destilleeritud vees ja täidetakse destilleeritud veega märgini.

Segu teimitakse ammoniaagi sisaldusele.

M ä ä r a m i n e: Ammoniaak destilleeritakse normaallihviga destillatsiooniparaadis (mitte kasutada kautšukkorke ja kummiühendeid!) vertikaaljahutajaga (joon. 3). Enne destilleerimist tuleb aparaat puhastada võimalikest ammoniaagi jälgedest. Selleks valatakse aparaati destilleeritud vett ja destilleeritakse kuni ammoniaagi jälgede kadumiseni destillaadis. Seejärel valatakse kolvist destilleeritud vee jääk ja viiakse samasse kolbi 300 ml uuritavat vett, lisatakse 10 ml fosfaatpuhverlahust. Kui ligikaudsel määramisel leiti, et vesi sisaldab umbes 0,01 mg/l ammoniaaki, võetakse destilleerimiseks 0,5 - 1 liiter vett. Destillaati kogutakse algul 100 ml-lisse mõõtkolbi, seejärel 50 ml-lisse. Võrdluslahuse valmistamiseks võetakse 1 - 10 ml töö-



Joon. 3

lahust loo milliliitrilisse kolbi ja täidetakse ammoniaagivaba veega märgini. Nii võrdluslahusesse kui ka uuritavas vette lisatakse samaaegselt 2 ml Nessleri reaktiivi loo ml-lisse kolbi ja 1 ml 50 ml-lisse kolbi. Reaktiivi lisamisest lo minuti möödumisel võrreldakse värvusi Hehneri silindrites või püsivskaalaga.

Kui ammoniaagi lämmastiku sisaldus uuritavas vees ületab 0,3 mg/l, võetakse võrdluseks ainult osa destillaadist ja täidetakse destilleeritud veega loo ml-ni. Kui uuritavas vees on vähe ammoniaaki, võrreldakse püsivskaalaga. Tulemuse arvutamisel võetakse arvesse ka lahjendused. Kui 50 ml-lises kolvis leidus ka ammoniaaki, siis summaarse ammoniaagi arvutamisel tuleb lisada ka see hulk.

4. Nitritite lämmastik.

Meetod põhineb nitritite omadusel anda aromaatsete amiinidega eredavärvilisi asovärve.

R e a k t i i v i d :

1. Sulfaniilhappelahus - 0,5 g puhast sulfaniilhapet lahustatakse 150 ml 12 % äädikhappes.

2. Alfaaftüülamiinilahus- 0,25 g alfaaftüülamiini keedetakse mõni minut 20 ml vees, filtritakse läbi hästipesitud filtri kolbi, kuhu valatakse 150 ml 12 % äädikhapet.
3. Griessi reaktiiv: 50 ml sulfaniilhappelahust ja samapalju alfaaftüülamiinilahust segatakse ja säilitatakse klaaskorgiga pudelis pimedas. Kasutamiskõlblik reaktiiv peab olema värvusetu. Värvunud lahuse valastamiseks võib kasutada tsinktolmu.
4. Naatriumnitriti põhi standardlahus: 4,927 g keemiliselt puhast naatriumnitritit lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini. 1 ml lahust sisaldab 1 mg nitritite lämmastikku.
5. Standard töölahus saadakse põhistandardlahuse lahjendamisel algul loo ja siis lo korda. Saadud lahus sisaldab 0,001 kg nitritite lämmastikku. 1 l lahusele lisatakse konserveerimiseks 1 ml kloroformi.
Säilitatakse pimedas kohas tumedas pudelis. Lahjendusveesi ei tohi nitriteid sisaldada. Naatriumnitriti puudumisel võib lahust valmistada ka hõbenitritist: 1,1 g keemiliselt puhast hõbenitritit lahustatakse vees ja lisatakse naatriumkloriidilahust, kuni ei eraldu enam hõbenitriti sadet. Seejärel täidetakse lahus destilleeritud veega 1 liitrini ja jäetakse pimedasse settima. 10 ml põhilahust lahjendatakse nitrititevaba veega 1 liitrini; 1 ml saadud töölahust sisaldab 0,01 mg nitritite lämmastikku.

K v a l i t a t i i v n e m ä ä r a m i n e. Katsutise valatakse 10 ml uuritavat vett ja 0,5 ml Griess'i reaktiivi. 20 minuti pärast määratakse nitritite lämmastiku sisaldus proovis tekkinud värvuse järgi (vt. tabel 8).

Tabel 8

Värvus ülaltvaates	Nitritite N-sisaldus (mg/l)
Puudub	alla 0,001
Vaevalt märgatav roosakas	0,002-0,004
Nõrk roosa	0,02
Heleroosa	0,04
Roosa	0,08
Vaarikapunane	0,20
Tugev vaarikapunane	0,40

K v a n t i t a t i i v n e m ä ä r a m i n e: loo ml uuritavale veele (või väiksemale kogusele, mis lahjendatud nitrititevaba veega loo ml-ni) lisatakse 5 ml Griess'i reaktiivi ja jäetakse 20 minutiks seisma. Värvuse teket kiirendab proovi soojendamine 50 - 60° juures vesivannil. Tekkinud värvust võrreldakse Hehneri silindrites samaaegselt valmistatud standardlahusega. Standardlahuse nitrititesisaldus peab olema lähedane uuritava vee nitrititesisaldusele, seepärast lähtutakse standardlahuse valmistamisel kvalitatiivse määramise tulemustest.

Nitritite kontsentratsioon ei tohi määramisel ületada 0,1 mg lämmastikku l l vees. Kõrgema nitritite kontsentratsiooni korral lahjendatakse proovi nitrititevaba destilleeritud veega. Nitritite lämmastiku sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0,001 \cdot n \cdot h \cdot 1000}{h_1 - V} \quad \text{mg/l,}$$

- kus: V - määramiseks võetud vee hulk milliliitrites;
n - võrdluseks võetud standardlahuse hulk milliliitrites;
h - standardlahuse samba kõrgus Hehneri silindris, sentimeetrites;

h_1 - uuritava vee samba kõrgus Hehneri silindris, sentimeetrites.

Lämmastiku sisalduse (mg/l) arvutamiseks nitrititele (mg/l) korrutatakse saadud arvu 3,285-ga.

Püsivskaala nitritite suurte kontsentratsioonide määramiseks valmistatakse fuksiinilahusest valides võrdlemisel standardlahusega sobivad värvid.

5. Nitraatide lämmastik

Ligikaudne nitraatide sisalduse määramine sulfofenoolhappega. Värvusetust klaasist katsutitesse valatakse 1 ml uuritavat vett ja pipeteeritakse 1 ml sulfofenoolhapet selliselt, et tilgad langeksid veepinnale. Seejärel vedelikud segatakse loksutamisel ja 20 minuti pärast määratakse värvus. Olenevalt nitraatide sisaldusest tekib erineva intensiivsusega kollane värvus. Nitraatide ligikaudne sisaldus määratakse vastavalt tabel 9.

Tabel 9

Ligikaudne nitraatide sisalduse määramine sulfofenoolhappega

Värvus külgvaates	Nitraatide N-sisaldus, mg/l
Värvus märgatav vaid kontrolliga võrreldes	0,5
Vaevalt märgatav kollakas	1
Õige nõrk kollakas	3
Nõrk kollakas	5
Nõrk kollane	10
Helekollane	25
Kollane	50
Tugev kollane	100

Nitraatide lämmastiku kvantitatiivne
määramine

A. Disulfofenoolmeetod. Disulfofenoolhappe toimel viiakse nitraadid fenooli nitroderivaatideks, viimased annavad leelistega kollase värvusega ühendid.

R e a k t i i v i d :

1. Puhas kristalne fenool: 3 g fenooli segatakse 37 g (20,1 ml) väävelhappega (erikaal 1,84) ja kuumutatakse 6 tunni vältel keeva veega loo° juures kolvis, mille korki läbib pikk klaastoru. Reaktiiv säilitatakse pimedas.

2. Umbes 12 n kaaliumhüdroksiidilahus või 10 % ammoniaagilahus (erikaal 0,96)

3. Kaaliumnitraadi põhi standardlahus: 0,7216 g puhast ümberkristallitud soola lahustatakse 1 l destilleeritud vees; 1 ml lahust sisaldab 0,1 mg nitraatide lämmastikku. Selle lahuse 10-kordsel lahjendamisel saadakse standard töölahus, mis sisaldab 0,01 mg nitraatide lämmastikku 1 ml-s. Lahusele lisatakse konserveerimiseks kloroformi.

4. Hõbesulfaadi lahus: 4,44 g hõbesulfaati lahustatakse 1 l destilleeritud vees, 1 ml lahust vastab 1 mg kloor-ioonile.

M ä ä r a m i n e: Olenevalt vee nitraatide sisaldusest viiakse 10 kuni 100 ml uuritavat vett protselankaussi. Kui vesi on hägune või värvunud, käsitletakse vett eelnevalt alumiiniumsulfaadiga. Disulfofenoolmeetod annab kloriidide manulusel tegelikust väiksemaid tulemusi, seepärast tulevad kloriidid eelnevalt eemaldada. Uurimised on näidanud, kui vesi sisaldab 10 mg/l või vähem nitraatide lämmastikku, mõjub 1 - 2 mg klooriooni juba segavalt. Eeltoodud arvestades tulevad looduslike vete nitraatide määramisel kloriidid alati kõrvaldada. Selleks lisatakse portselankaussi enne vee aurutamist kloriididele ekvivalentne hulk hõbesulfaati. Tekkinud hõbekloriidid sade filtratakse vaid juhul, kui vees on palju kloriide. Vesi aurutatakse kuivaks ja jäägile lisatakse

se 1 ml disulfofenoolreaktiivi ja segatakse hoolikalt klaaspulgaga hõõrumisel; samuti toimitakse ka teiste aurutusjäädikega. 10 minuti pärast lisatakse kõikidesse kaussidesse 10 ml destilleeritud vett, segatakse ja lisatakse 3 ml kaaliumhüdrosiidilahust või 10 ml 10 % ammoniaagilahust (leelise reaktsioonini). Nitraatide esinemise korral tekib kollane värvus (hõbekloriidi sade lahustub ammoniaagis).

Lahus viiakse 100 ml-lisse mõõtkolbi, täidetakse destilleeritud veega märgini ja võrreldakse seejärel Hehneri või teistes silindrites kaaliumnitraadi standardlahusega. Standardlahust võetakse lähtudes ligikaudse määramise tulemustest, aurutatakse portselankausis ja töödeldakse samuti nagu uuritavat vett. Nitraatide lämmastiku sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{h \cdot m \cdot 0,01 \cdot 1000}{h_1 \cdot V} \text{ mg/l,}$$

kus: h - standardlahuse samba kõrgus silindris, cm;
h₁ - uuritava vee samba kõrgus silindris, cm;
m - võrdluslahuse valmistamiseks võetud töö-standardlahuse hulk, milliliitrites;
V - määramiseks võetud uuritava vee hulk milliliitrites.

Nitraatide lämmastiku ümberarvutamiseks NO₃-anioonile tuleb resultaati korrutada 4,43-ga.

Märkus: 1. Kui uuritav vesi sisaldab palju orgaanilisi aineid, aurutatakse proov algul kuivaks, jääk lahustatakse destilleeritud vees ja lahusele lisatakse hõbesulfaati, aurutatakse uuesti kuivaks ja töödeldakse nagu ülalkirjeldatud.

2. Happelist vett neutraliseeritakse enne aurutamist 0,1n leeliselahusega. Ka väga pehmeid veesid (karedus alla 0,8 mg-ekv/l) tuleb leelistada.

3. Kui ammoniaagi sisaldus vees ületab vee leelisuse, tuleb veele enne aurutamist lisada 1 ml 0,1 n leelilahust.

4. Kui vee leelisus ületab 4 mg-ekv, võivad esineda nitraatide kaod kuivjäädile sulfofenoolreaktiivi lisamisel (nitraat-

did seotakse vabaneva süsihappegaasi poolt). Selle vea vältimiseks neutraliseeritakse vett enne aurutamist 0,1 n väävelhappelahuse lisamisega.

5. Kui vesi on sooladerikas, siis pärast disulfofenoolreaktiivi lisamist asetatakse portselankauss 1 minutiks vesivannile, et reaktiiv kuivjäägiga täielikult seguneks.

B. Difenüülamiinmeetod. Meetod põhineb difenüülamiini toimel tekkivate sinise värvusega difenüülbensidiiniderivaatide määramisel. Peale nitraatide võivad looduslikes vetes segada veel nitritid, seepärast tuleb need kõrvaldada. Meetod on eriti sobiv väikeste nitraatide kontsentratsioonide seeriaviisiliseks määramiseks - 0,005 kuni 0,2 - 0,3 mg/l nitraatide lämmastikku.

R e a k t i i v i d :

1. Väävelhape (erikaal 1,84) eelnevalt puhastada lämmastikoksiididest kaaliumkloriidiga (5 g kaaliumkloriidi 1 l happe kohta) keetmisel.
2. Difenüülamiinreaktiiv (põhilahus) 0,1 g difenüülamiini lahustatakse väheses kontsentreeritud väävelhappes ja täidetakse sama happega loo ml-ni (reaktiiv 1).
3. Difenüülamiini töölahus: 1 ml difenüülamiinreaktiivile (reaktiiv 2) loo ml-lises kolvis lisatakse 15 ml destilleeritud vett ja täidetakse väävelhappega (reaktiiv 1) loo ml-ni.
4. Keemiliselt puhta naatriumkloriidi 10 %-line lahus.
5. Kaaliumnitraadi põhistandardlahus, sisaldab loo g nitraatide lämmastikku 1 liitris; 0,7216 g kaaliumnitraati lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitriini. Lahuse konserveerimiseks lisatakse 1 ml kloroformi.
6. Kaaliumnitraadi standard-töölahus: põhilahus (reaktiiv 5) lahjendatakse loo korda, saadakse lahus, mis sisaldab 1 mg lämmastikku 1 l viimane lahus viiakse loo ml-listesse mõõtkolvidesse järgmistes kogustes: 0 - 0,5 - 1,0 - 2,5 - 5,0 - 10 - 20 ja 50 ml. Kolbi lisatakse 4 tilka

nitraadivaba ümberkristallitud küllastatud sublumaadilahust. Seejärel täidetakse kolb destilleeritud veega märgini. Nii saadakse töö-standardlahused, mis sisaldavad 0,0 - 0,005 - 0,01 - 0,025 - 0,05 - 0,1 - 0,2 ja 0,5 mg nitraatide lämmastikku 1 liitris.

M ä ä r a m i n e: Ühesuguse läbimõõduga hoolikalt pestud ja kuivatatud katsutitesse valatakse 2 ml ülalnimetatud standardlahuseid. Samaaegselt viiakse samasugustesse katsutitesse 2 ml uuritavat vett (kui vesi on hägune, siis filtritakse ta eelnevalt). Nüüd lisatakse kõigidesse katsutitesse 0,2 ml 10 %-list naatriumkloriidilahust ja ettevaatlikult mööda katsuti seina valatakse 3 ml difenüülamiinreaktiivi. Katsutite sisu segatakse klaaspulgaga, alustades nõrgema kontsentratsiooniga lahusest. Klaaspulka vahepeal ei pesta. Kohe peale segamist, mis kõigis katsutites kokku ei tohi kesta üle 10 minuti, asetatakse katsutid voolava vee alla või sageli vahetatava veega anumasse jahtuma. Pärast toatemperatuurini jahtumist (16-20°) katsutid jäetakse 2.- 2,5 tunniks õhu kätte seisma ja seejärel võrreldakse neid. Kõik katsutid peavad olema ühesuguse temperatuuriga. Nitritid kuni 0,1 mg lämmastikku 1 liitris annavad samasuguse värvuse kui nitraadid, seega võrdluseks saadud on nitritite ja nitraatide lämmastiku summa 1 liitris vees.

6. Hapendumus

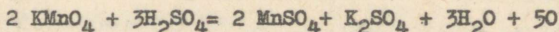
A. Hapendumuse määramine permanganaatmeetodil.

Hapendumus määratakse happelises keskkonnas (Kubeli meetodil) kui vee kloriidide sisaldus ei ületa 300 mg klooriooni 1 l vees. Kui kloriidide sisaldus ületab 300 mg/l, määratakse hapendumus leelises keskkonnas. Puhta leelise puudumisel võib hapendumust määrata neutraalses keskkonnas. Uurimised on näidanud, et permanganaatmeetodil looduslikes vetes hapendub happelises või leelises keskkonnas umbes 40 % ja neutraalses keskkonnas umbes 20 % orgaanilisest ainest.

Meetodi põhimõte: kaaliumpermanganaadilahusest eraldub

hapenduvate ainete toimet hapnik, mis kasutatakse nende ainete hapendamiseks. Et saada võrreldavaid andmeid, tuleb jälgida et kolvid oleksid alati ühesuurused, alati eelnevalt puhastatud kroomseguga, et uurimiseks võetud veehulk oleks alati ühesugune (loo ml), et keetmise aeg oleks alati täpselt loo minutit, et lisatava kaaliumpermanganaadilahuse hulk ja kontsentratsioon oleks alati sama. Keemise lõppedes peab lahus jääma roosakaks, see näitab kaaliumpermanganaadi ülihulka vees. Seejuures peab lahuse jääkpermanganaadi hulk olema vähemalt 3 ml. Kui kaaliumpermanganaati jääb reaktsiooni lõppedes vähem, siis korratakse katsed lahjendatud veega.

Reaktsioon kulgeb järgmiselt:



Hägustes vetes määratakse hapendumus filtreerimata ja filtreeritud vees. Vesi filtritakse läbi destilleeritud veega pestud filtri. Filtraati kogutakse alles siis, kui läbi filtri on voolanud vähemalt 0,5 l uuritavat vett, see garanteerib, et vesi ei sisalda filtris leiduvaid orgaanilisi aineid.

R e a k t i i v i d:

1. 0,01 n oblikhappelahus: 0,6303 g ümberkristallitud ja õhu käes kuivatatud oblikhapet lahustatakse liitriselises mõõtkolvis 500 ml destilleeritud vees, lisatakse konserveerimiseks 30 ml lahjendatud väävelhapet (reaktiiv 1) ja täidetakse destilleeritud veega märgini. Valmistatud lahuse iga milliliiter vastab 0,08 mg hapnikule. 2. 0,01 n kaaliumpermanganaadilahus, sisaldab 1 liitris 0,32 g kaaliumpermanganaati. Lahuse tiiter määratakse reaktiiv 1 suhtes.
3. Väävelhappelahus: 1 mahuosa kontsentreeritud hapet ja 3 osa destilleeritud vett; happes leiduvate võimalike taandajate hapustamiseks lisatakse tilkhaaval kaaliumpermanganaadilahust kuni püsiva roosa värvuseni.
4. Kaaliumhüdrosiidilahus: 50 g keemiliselt puhast orgaaniliste ainete- ja nitrititevaba leelist lahustatakse loo ml destilleeritud vees. Leelist saab puhastada orgaani-

lisest ainest hõbe- või nikkelkausis hõõgutamisel.

1. Hapendumise määramine happelises keskkonnas

250 ml-lisse Erlenmeyeri kolbi viiakse pipetiga loo ml uuritavat vett (vajaduse korral selle lahjendust), 5 ml lahjendatud väävelhapet, paar tükikest pimsskivi või klaaskappillaare ja lo ml 0,01 n kaaliumpermanganaadilahust, kuumutatakse tugeval tulel keemiseni ja keedetakse seejärel nõrgal tulel täpselt lo minutit. Järgnevalt lisatakse lo ml 0,01 n oblikhappelahust ja valastunud lahust tiitritakse büretist kaaliumpermanganaadilahusega kuni õrnroosa värvuseni.

Hapendumus (X) arvutatakse järgmise valemi abil:

$$X = 10 \cdot [(A_1 + A_2) \cdot K - 10] \cdot 0,08 \text{ mg/l O}_2,$$

kus: A_1 - enne tiitrimist lisatud kaaliumpermanganaadilahuse hulk milliliitrites;

A_2 - tiitrimisel kulunud kaaliumpermanganaadilahuse hulk ml-tes;

K - 0,01 n KMnO_4 lahuse faktor.

Kaaliumpermanganaadilahuse faktori määramiseks lisatakse õrnroosa värvuseni tiitritud proovile kolvis lo ml 0,01 n oblikhappelahust ja tiitritakse kohe 0,01 n kaaliumpermanganaadilahusega samasuguse roosa värvuseni.

Kui vees leidub palju mineraalaineid, mis hapenduvad kaaliumpermanganaadiga, nagu näiteks kahevalentse raua, nitritite, väävelvesiniku ja teised soolad, võetakse osa uuritavat vett ja määratakse permanganaathapendumus külmalt. Saadud permanganaadihulk lahutatakse permanganaadi üldhulgast, mis kulus hapendumusele.

Kõrge hapendumusega, tugevasti reostunud vett võetakse määramiseks tunduvalt vähem ja täidetakse destilleeritud veega loo ml-ni. Sellisel juhul tuleb määrata ka destilleeritud vee hapendumus. Hapendumuse arvutamise näide oleks siis järgmine: vesi lahjendati lo korda (1 osa uuritavat vett ja

9 osa destilleeritud vett), segu hapendumus arvatatud ülal-
määritud valemil on $8,4 \text{ mg O}_2/\text{l}$. Destilleeritud vee hap-
endumus on $0,4 \text{ mg/O}_2$ liitris, siis uuritava vee hapendumus
võrdub: $(8,4 - 0,4 \cdot 0,9) \cdot 10 = 80,4 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

2. Hapendumuse määramine leelises keskkonnas

100 ml uuritavale veele lisatakse 0,5 ml kaaliumhüdrok-
siidilahust ja 10 ml 0,01 n kaaliumpermanganaadilahust ning
keedetakse täpselt 10 minutit. Proov jahutatakse seejärel
50 - 60°-ni, lisatakse 5 ml lahjendatud väävelhapet ja 10 ml
0,01 n oblikhappelahust. Pärast valastumist tiitritakse per-
manganaadilahusega kuni õrnroosa värvuseni, mis jääb püsima
5 minuti vältel. Arvutamine toimub samuti nagu happelises
keskkonnas määramisel.

M ä r k u s. Väga tugeva soolsusega vetes (üle 3000 mg
Cl l liitris vees) kirjeldatud meetod ei suuda määramisviga
täielikult kõrvaldada, sest väävelhappega hapustamisel ja
oblikhappe lisamisel kaaliumpermanganaat osaliselt hapendab
kloriidid, tekitades seega suurenenud hapendumusnäitajaid.
Sellistel kordadel soovitatakse kasutada jodomeetrilist tiit-
rimist.

3. Hapendumuse määramine neutraalses keskkonnas

100 ml uuritavale veele lisatakse klaaskapillaare, 10 ml
0,01 n kaaliumpermanganaadilahust. Edasi toimitakse samuti
nagu kirjeldatud hapendumise määramisel leelises keskkonnas.

B. Hapendumuse määramine dikromaatmeetodil.

Looduslike vete täieliku hapendumuse määramiseks on sobi-
v dikromaatmeetod.

R e a k t i i v i d:

1. $0,4 \text{ n}$ kroovväävelhappesegu: 20 g peenendatud kaaliumdikro-
maati lahustatakse 500 ml destilleeritud vees, lisatakse
500 ml puhastatud väävelhapet (erikaaluga 1,84).
2. Difenüülamiinilahus: 0,5 g difenüülamiini lahustatakse 100

ml väävelhappes (erikaal 1,84) ja valatakse 20 ml destilleeritud vette.

3. 0,2 n Mohri soola lahus: 80 g Mohri soola (värvusetud kristallid) lahustatakse 1 l destilleeritud vees, millele lisatud 20 ml kontsentreeritud väävelhapet. Mohri soola lahuse tiiter määratakse 0,2 n kaaliumdikromaadi lahuse abil difenüülamiini manulusel.
4. 0,2 n kaaliumdikromaadilahus: 9,8070 g ümberkristallitud ja kuivatatud kaaliumdikromaati lahustatakse 1 l destilleeritud vees.
5. Keemiliselt puhas hõbesulfaat.
6. Fosforhape.

M ä ä r a m i n e. Kindel hulk uuritavat vett aurutatakse väikestes glasuuritud portselankaussides tolmu eest kaitstult kuivatuskapis (60.- 70°). Jäägile lisatakse 10 ml 0,4 n kroomväävelhappe segu. Segu lastakse tilkuda 10 ml-lisest pipetist ühe minuti jooksul. Katalüsaatorina lisatakse 100 mg hõbesulfaati. Segatakse hoolikalt ja kausi sisu viiakse kvantitatiivselt 100 ml-lisse Erlenmeyeri kolbi. Kolb asetatakse 180 - 200°-ni (mitte rohkem) kuumutatud liivavannile, kuumutatakse keemiseni ja keedetakse 5 minutit. Vedeliku lendumise vältimiseks kaetakse kolb mütsikese-jahutajaga. Samaaegselt valmistatakse ka kontrollkatse ainult kroomväävelhappeseguga. Kontrollprooviga korratakse samu operatsioone, mis uuritava veega. Pärast liivavannil keetmist jahutatakse kolbi 20 - 30 minutit, seejärel pestakse jahuti alumist osa korduvalt vähese destilleeritud veega. Kolvi sisu lahjendatakse destilleeritud veega 1:5 ja viiakse 400 - 500 ml-lisse Erlenmeyeri kolbi, kuhu eelnevalt valatakse 100 - 150 ml destilleeritud vett. Kroomväävelhappesegu jäägi tiitrimiseks kasutatakse 0,2 n Mohrisoola lahust ja indikaatorina difenüülamiini (7 tilka = 1,8 ml). Indikaatori värvimuutuse kontrastsuse tõstmiseks lisatakse kolbi 2 ml fosforhapet. Fosforhape kõrvaldab rauaoksiidi mõju. Kontrollproovi ja uuritava vee tiitrimiseks kulunud Mohri soola lahuse milliliitrite

vahest saadakse kroomväävelhappe segu milliliitrid, mis kuulsid orgaanilise aine hapendamiseks. Saadud arv korrutatakse 0,2 n Mohri soola lahuse faktoriga ja 1,6-ga (1 ml 0,2 n Mohri soola lahust vastab 1,6 mg hapnikule), et saada dikromaathapendumus uuritavas veeproovis ja arvutatakse 1 l veele.

Kloriidide segava mõju kõrvaldamiseks lisatakse proovile enne aurutamist hõbesulfaati (arvestades teoreetiliselt vee kloriidide sisaldust lisatakse väikese liiaga). Kui vee kloor-iooni sisaldus ei ületa 50 mg, on saadud resultaadid 3 - 4 %-lise täpsusega. Suurema kloriidide sisalduse korral kasvab ka viga.

Hapendumuse määramiseks looduslikes vetes, mis sisaldavad alla 2 mg orgaanilisi aineid, on soovitatav kasutada antud meetodi modifikatsiooni. Meetodi põhimõtte on sama, kuid võetakse väiksemad kogused reaktiive: kroomväävelhappesegu 2 ml 10 ml asemel, katalüsaatorit 40 - 50 mg 100 mg asemel, difenüülamiinindikaatorit 3 tilka 7 asemel. Mohri soolalahus valmistatakse 0,1 n. Liivavann asendatakse soolavanniga, mille temperatuur on 115 - 120° (küllastatud naatriumnitraadilahus), kuumutatakse 1 tund. Erlenmeyeri kolvi asemel võetakse katsutid. Vastavalt vähendatud reaktiivide hulgale kasutatakse ka väiksemaid tiitrimiskolbe ja lisatakse vähem destilleeritud vett.

7. Lahustunud hapnik

Proovivõtmist lahustunud hapniku määramiseks kirjeldati I peatükis "Proovivõtmine, konserveerimine ja analüüsi põhijooned".

Hapnik fikseeritakse otsekohe proovivõtu kohal. Selleks eemaldatakse kork ja spetsiaalselt venitatud otsaga pipetist, mille ots asetatakse ligemale pudeli põhja, valatakse 1 ml mangaansulfaadi (-kloriidi) ja teisest samasugusest 1 ml kaaliumjodiidi leeliselisest lahu. Pudel suletakse, loksutatakse sujuvate liigutustega umbes 15 korda ning jäetakse seisma mangaanoksiidide sadenemiseks. See nn. Winkleri meetod on rakendatav ainult puhaste vete juures, reostunud vetes kasutatakse selle meetodi modifikatsiooni. Kui vee nit-

ritite lämmastiku sisaldus on alla 0,1 mg/l, raud (III) oksiidide sisaldus alla 10 mg/l, aktiivset kloori kuni 0,3 mg/l ja hapendumus alla 15 mg/l hapniku (humiinainete sisaldus või fe-kaalvete orgaaniline aine) võib kasutada otsest Winkleri meetodit.

R e a k t i i v i d:

1. Jodaadivaba kaaliumjodiid. Kaaliumjodiidi teimimiseks lisatakse 10 ml destilleeritud veele 1 ml 10 % kaaliumjodiidi lahust, 0,5 ml lahjendatud vävelhapet ja 0,2 ml tärkliselahust. Kümne minuti jooksul ei tohi tekkida sinist värvust. Kui värvus tekib, tuleb kaaliumjodiidi puhastada järgmisel meetodil: kaaliumjodiidi lahus valatakse klaaskorgiga pudelisse ja puhutakse sisse õhku, et küllastada süsihappegaasiga ja jäetakse 1 - 2 ööpäevaks pimedasse seisma. Kui lahus muutub jodiid eraldumise tulemusena kollaseks, lisatakse lahusele väheheme kogus uhmris 5 - 10 ml veega hõõrutud kartulitärklist (kindlasti kartulitärklist!). Lahust loksutatakse minuti jooksul ja filtritakse läbi tiheda kurdifiltri. Kui kaaliumjodiidi lahus seismisel uuesti kollaseks muutub, tuleb korrata puhastamist. Puhastatud kaaliumjodiidi lahus võib analüüsiks.

2. Mangaansulfaadi või -kloriidilahus: 480 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ või 425 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ lahustatakse vees ja täidetakse 1 liitriini. Kui lahus on hägune, tuleb filtrida. Lahuse puhtust kontrollitakse kolmeväärse raua sisaldusele samuti nagu kirjeldatud kaaliumjodiidi puhul. Kui lahus muutub siniseks, lisatakse iga 100 ml lahuse kohta 0,5 g keemiliselt puhast soodat ja jäetakse 24 tunniks seisma, seejärel filtritakse tekkinud sade.

3. Kaaliumjodiidi leeliseline lahus: 700 g kaaliumhüdroksiidi või 500 g naatriumhüdroksiidi ja 150 g kaaliumjodiidi lahustatakse vees ja täidetakse 1 liitriini. Ka selle lahuse puhtust kontrollitakse ülalkirjeldatud meetodil, kusjuures lahjendatud leelilahust hapustatakse rohke happega. Kui lahus värvub siniseks, puhastatakse lahus nitrititest. Selleks lahustatakse 250 g keemiliselt puhast naatriumhüdroksiidi 200 ml destilleeritud vees, lahust keedetakse koos metallilise alumiiniumi tükkidega, jahutatakse, lastakse suletud pudelis settida ja hiljem valatakse vedelik ettevaatlikult sadmelt viimast

liigutamata. Puhastatud kaaliumjodiidi ja naatriumhüdroksiidi lahused valatakse vastavas vahekorras mõõtsilindrisse ja täidetakse vajaliku mahuni.

4. Keemiliselt puhas soolhappelahus (1:1) või väävelhappalahus (1:3) 5,0,02 n naatriumtiosulfaadilahus valmistatakse 0,2 n lahuse lahjendamisel. Viimase valmistamiseks lahustatakse 50 g keemiliselt puhast kristalset naatriumtiosulfaati vees ja täidetakse 1 liitrini värskeltkeedetud ja jahutatud destilleeritud veega. Konserveerimiseks lisatakse 1 ml kloroformi. Iga 0,02 n lahuse milliliiter vastab 0,16 mg hapnikule ehk $0,1116 \text{ cm}^3$ hapnikule 0° ja 760 mm rõhu juures.

6 . 0,02 n kaaliumjodaadi lahus valmistatakse 0,2 n lahuse lahjendamisel. 0,2 n lahuse valmistamiseks lahustatakse 7,1340 g kaaliumjodaati 1 l destilleeritud vees. Müügilolevat kaaliumjodaadilahust tuleb enne reaktiivi valmistamist vesilahusest ümberkristallida ja 180° juures kuivatada.

7 . 0,02 n kaaliumdikromaadilahus valmistatakse 0,2 n lahuse lahjendamisel. Viimase valmistamiseks lahustatakse 9,8060 g kaaliumdikromaati 1 l destilleeritud vees. Müügil olevat soola tuleb vähemalt 3 korda veest ümberkristallida ja $180 - 200^\circ$ juures konstantse kaaluni kuivatada.

8. Tärklislahus: 0,5 g tärklis loksutatakse vähese külma veega ja valatakse pideval segamisel 100 ml keeva-vette, keedetakse paar minutit, lastakse õõ jooksul settida. Järgmisel päeval võetakse pealt läbipaistvat vedelikku. Konserveerimiseks lisatakse 100 ml tärklislahuse kohta 0,125 g väheses vees lahustatud salitsüülhapet. 0,02 n tiosulfaadilahuse tiitrit kontrollitakse segajalt järgmiselt: kolbi puistatakse 0,5 g puhast kaaliumjodiidi, lahustatakse 2 ml vees, lisatakse algal 0,5 ml väävelhapet (1:3), seejärel 25 ml 0,02 n kaaliumjodiidilahust, segatakse ja lisatakse 200 ml destilleeritud vett; eraldunud jood tiitritakse 1 ml tärklislahuse manuluse tiosulfaadi lahusega. Kontrolliks tuleb määrata tiosulfaadi tiiter ka kaaliumdikromadiga, seda tehakse samuti, ainult hapustamiseks kasutatakse 0,5 ml asemel 1,5 ml väävelhappelahust.

M ä ä r a m i n e:

Kui hapniku fikseerimisel mangaanoksiidide hüdraadid on sadanenud pudeli põhja, lisatakse sademe lahustamiseks 3 ml väävelhapet või 5 ml soolhappelahust ja loksutatakse segi. Pudeli sisu viiakse kolbi, loputatakse destilleeritud veega ja tiitritakse 0,02 n tiosulfaadilahusega. Tiitrimise lõpul lisatakse indikaatorina 1 ml tärklislahust. Tiitritakse sinise värvuse valastumiseni. Antud reaktiivikogused on arvestatud 50 ml-liste hapnikupudelite jaoks. Kui hapnikupudeli maht on 100 ml või veel vähem, lisatakse mangaansulfaati ja kaaliumdiodiidi leeliselist lahust ainult 0,5 ml, sademe lahustamiseks võetakse 1,5 ml väävelhapet ja 2,5 ml soolhapet. Fikseeritud sademeid hapnikupudelid ei tohi säilitada üle 24 tunni.

Hapnikusisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0,16 \cdot K \cdot n \cdot 1000}{V_1 - V_2} \text{ mg/l,}$$

n - 0,02 n tiosulfaadi hulk milliliitrites,

V_1 - määramiseks võetud pudeli maht milliliitrites,

V_2 - võetud reaktiivide hulk (2 ml),

K - tiosulfaadilahuse faktor.

Jagades lahustunud hapniku hulk mg/l 1,429-ga (= 1 cm³ hapniku kaal) saadakse hapniku hulk 1 cm³/l.

Andmed hapniku lahustuvuse kohta mg/l destilleeritud vees erineval temperatuuril 760 mm atmosfäärse rõhu ja 20,90 % hapniku partsiaalrõhu juures (kuiva õhu puhul) esitatakse tabel 10. Nn. hapniku küllastuseaste leitakse, kui saadud hapniku hulk mg/l jagatakse tabelis sama temperatuuri juures antud hapniku hulga ja korrutatakse loo-ga.

8. Biokeemiline hapnikutarvidus (BHT)

Vee biokeemiline hapnikutarvidus on hapniku hulk mg/l, mis kulub kergestihapenduva orgaanilise aine hapendamiseks ja stabiliseerimiseks aeroobsetes tingimustes toimuvate biokeemiliste protsesside tulemusena.

Tabel 10

Hapniku lahustuvus destilleeritud vees 760 mm rõhu ja 20,9% hapniku
partsiaalrõhu juures (mg/l l)

0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°
0°	14,70	14,62	14,58	14,54	14,50	14,46	14,42	14,38	14,34
1°	14,30	14,23	14,19	14,15	14,11	14,07	14,03	14,00	13,96
2°	13,92	13,85	13,81	13,78	13,74	13,70	13,67	13,63	13,60
3°	13,56	13,49	13,46	13,42	13,39	13,36	13,32	13,29	13,25
4°	13,22	13,15	13,12	13,09	13,05	13,02	12,99	12,96	12,92
5°	12,89	12,86	12,80	12,77	12,73	12,70	12,67	12,64	12,61
6°	12,58	12,55	12,49	12,46	12,43	12,41	12,38	12,35	12,32
7°	12,29	12,26	12,20	12,17	12,14	12,12	12,09	12,06	12,03
8°	12,00	11,97	11,92	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,76
9°	11,73	11,70	11,65	11,63	11,60	11,57	11,55	11,52	11,50
10°	11,47	11,45	11,40	11,37	11,35	11,33	11,30	11,28	11,25
11°	11,23	11,21	11,16	11,13	11,11	11,09	11,06	11,04	11,01
12°	10,99	10,97	10,94	10,90	10,87	10,85	10,83	10,81	10,78
13°	10,76	10,74	10,72	10,69	10,67	10,65	10,61	10,58	10,56
14°	10,54	10,52	10,48	10,46	10,43	10,41	10,39	10,37	10,35
15°	10,33	10,31	10,29	10,25	10,23	10,21	10,19	10,17	10,15
16°	10,13	10,11	10,09	10,05	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95
17°	9,93	9,91	9,89	9,85	9,83	9,82	9,80	9,78	9,76

Nitrifikatsiooniprotsess järgneb orgaanilise aine hapendumisele ja selleks kulunud hapnik ei kuulu BHT hulka. BHT tulemuste õigeks hindamiseks tuleb neid kõrvutada hapendumuse tulemustega.

R e a k t i i v i d :

1. Reostunud vete lahjendamiseks kasutatakse destilleeritud vett, mis ei sisalda rauda, vaske, aktiivset kloori, ammoniaaki, nitriteid, ega nitraate. Mikroorganismide normaalseks elutegevuseks lisatakse toitesoolade lahuseid 1 ml 1 liitri vee kohta. Toitesooladega lahjendusvesi valmistatakse eelnevalt ja säilitatakse suletud anumal pimedas kohas.

a) Fosfori puhverlahus: selleks lahustatakse 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ja 1,7 g NH_4Cl destilleeritud vees ja täidetakse veega ühe liitrini. Selle lahuse pH = 7,2.

b) Magneesiumsulfaadi lahus: 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini.

c) Kaltsiumkloriidilahus: 27,5 g veevaba CaCl_2 lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini.

d) Rauakloriidilahus: 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini.

2. Kõik reaktiivid, mida kasutatakse lahustunud hapniku määramiseks (Vt. Lahustunud hapnik).

A p a r a t u u r :

1. 150 - 250 ml-lised klaaskorgiga pudelid, kroomseguga puhastatud, pestud ja kalibreeritud (lahustunud hapniku määramise pudelid).

2. Hapnikukadude või õhust liigse hapniku sidumise vältimiseks tuleb pudelid "inkubatsiooniperioodiks" õhutihe-dalt sulgeda. Selleks asetatakse pudeli kaela laienenud osale jämeda kummivooliku tükk, mis selliselt moodustavad reservuaari. See reservuaar täidetakse sama veega, millega pudelgi on täidetud. Kui pudel suletakse korgiga, jääb vesi sellesse reservuaari püsima moodustades seega isolatsioonikihi.

3. Termostaat 30° juures, (reguleeritav $\pm 1^\circ$)

M ä ä r a m i n e .

Uuritav vesi valatakse laboratooriumis kolbi ja viiakse 20° C (vajaduse järgi kas soojendades vesivannil või jahutades), seejärel loksutatakse ühe minuti vältel, et küllastada proovi hapnikuga või vastupidi, hapniku ülihulk saaks eemaldada. Kui õhumullid on eraldunud, valatakse vesi sifooni abil kahte lihvitud korgiga (hapniku-) pudelisse, kuni kummireserveaari ääreni. Ühele pudeleist lisatakse reaktiivid ja määratakse lahustunud hapnik nagu kirjeldatud peatükis "Lahustunud hapnik".

Teine pudel uuritava veega (nn. inkubeerimispudel) asetatakse valguse eest kaetud termostaati 20° juurde viieks ööpäevaks. Viie ööpäeva möödumisel määratakse lahustunud hapnik. Kahe määramise vahe arvestatuna 1 liitrile annabki hapniku hulga, mis kulub uuritavas vees orgaanilise aine hapendumiseks 5 ööpäeva jooksul. Täpsemate andmete saamiseks soovatakse korraga inkubeerida paralleelselt 2 - 3 pudelit, milledest arvutatakse siis keskmine. Vajaduse korral määratakse vee täielik BHT, siis määratakse BHT ka 2,3,4,6 ja 10 ööpäeva järele. Lühemad inkubatsiooniajad annavad ülevaate nitrifikatsioonikäigust. Kui nitritite sisaldus tõuseb 0,05 mg/l võrreldes algveega, siis lõpetatakse BHT määramine.

Nitifikatsiooniprotsessi kontrolli teostatakse järgmiselt enne kui inkubeerimispudelisse lisada reaktiivid hapniku määramiseks võetakse ettevaatlikult pipetiga vett katsutisse ja lisatakse 9 ml destilleeritud vett. Nitritite sisaldus määratakse ligikaudselt nagu see kirjeldatud peatükis "Nitritite lämmastik" ja saadud arv korrutatakse kümnega. 0,1 mg nitritite lämmastiku tekkimiseks kulub 0,34 mg hapnikku ja 0,1 mg nitraatide lämmastikule 0,46 mg hapnikku.

Reostunud vete analüüsimisel võib ilmned, et kogu hapnikutarviduse rahuldamiseks ei jätku lahustunud hapnikku, sellisel juhul tuleb uuritav vesi lahjendada selleks spetsiaalselt valmistatud veega (vt. Reaktiivid). Lahjendusaste peab olema selline, et lahustunud hapniku kulu 5 ööpäeva jooksul ei oleks alla 4 mg/l ja lahustunud hapniku jääk ei oleks alla 2 mg/l. Kui on tegemist veega, mille BHT kohta

puunduvad andmed, tehakse korraga mitu lahjendust 1:1, 1:2, 1:3 ja 1:4. Veel suuremaid lahjendusi tuleb teha vaid väga tugevasti reostunud vetes. Lahjendamisel tuleb lähtuda sellest, et lahjendusaste peab vastama umbes $\frac{3}{4}$ permanganaathapendumise näitajast. Lahjendatud proovi aereeritakse loksutades, valatakse pudelisse ja analüüsitakse täpselt samuti nagu eespool kirjeldatud. Kontrolliks tuleb määrata ka lahjendusvee BHT (see ei tohi ületada 0,3 mg O_2/l). Saadud arv lahutatakse lahjendatud vee BHT väärtusest. Lõplik BHT väärtus saadakse leitud BHT väärtuse korrutamisel lahjendusastmega.

Uuritava vee pH peab olema 6,5 - 8,5 piires, vastasel korral tuleb vesi enne määramist neutraliseerida kas soolhappe või leelise lisamisega. Toksilisi aineid sisaldavates vetes on BHT väärtused ebatäpsed, sellistest vetest valmistatakse mitmekordsed lahjendused ja vastuseks loetakse kõige suurem BHT väärtus (arvestades lahjendust).

9. Nafta

Nafta määramiseks veekogudes üsna tundlik, kuid mitte küllaldaselt kindel meetod, on määramine lõhn järgi. Nafta lõhn on tuntav juba juhul, kui vees on kümnendikud milligrammid 1 l kohta.

Alljärgnev meetod võimaldab määrata eetrislahustuvate ainete summa. Juhul, kui on tegemist naftatööstuse reovetega, võib eeldada, et põhiline osa neist aineist on nafta.

R e a k t i i v i d:

1. Petrooleeter (keemistemperatuuriga 50°) või etüüleeter või kloroform.

2. Värskelthõõgutatud kaltsiumkloriid.

M ä ä r a m i n e.

Liitrilisse lahutuslehtrisse valatakse 1 l uuritavat vett, lisatakse 20 ml eetrit, loksutatakse ja jäetakse 20 - 30 minutiks seisma. Seejärel valatakse vesi teise lahutuslehtrisse, eetrikstrakt aga viiakse kolbi. Lahutuslehtrisse

lisatakse uuesti eetrit (20 ml) ja loksutatakse jne. Seda korratakse 4 - 5 korda. Vee jääkide eemaldamiseks lisatakse eetrikstraktile 5 g värskelthõõgutatud kaltsiumkloriidi ja jäetakse 12 tunniks seisma. Seejärel filtritakse eeter läbi rasvavaba filtri 50 ml-lisse kaalutud kolbi, eeter destilleeritakse üle, kolb kuivatatakse 1 tunni vältel eksikaatoris kaltsiumkloriidil ja kaalutakse. Kolvi kahe kaalutise (ekstraktiga ja tühjalt) vahest saadakse eetrislahustuvate ainete hulk mg/l.

Väikeste naftakoguste määramine vees

R e a k t i i v i d i:

1. 5 %-line alumiiniumsulfaadilahus.
2. 10 %-line ammoniaagilahus.
3. 3 %-line väävelhape.
4. 40 - 45° juures üledestillitud petrooleeter.
5. Värskelthõõgutatud kaltsiumkloriid või naatriumsulfaat.

M ä ä r a m i n e.

3-5 l filtreerimata uuritavale veele lisatakse 10 - 15 ml 15 % alumiiniumsulfaadilahust. Lahust segatakse ettevaatlikult ja leelistatakse 10 % ammoniaagiga kuni leelise reaktsioonini (pH=8,5 - 9). Seejärel asetatakse anum uuritava veega 2 - 3 tunniks sooja vette (50 - 55°), et kiirendada sadenemist ja jäetakse siis 12 tunniks seisma. Selginudlahus sifoneeritakse, sade aga lahustatakse 3 % väävelhappes. Lahus viiakse lahutusletrisse ja nafta ekstraheeritakse eetriga kuni eetrikiht muutub värvusetuks. Eetrikstrakt veeustatakse 12 tunni vältel värskeltkuivatatud kaltsiumkloriidiga või naatriumsulfaadiga, seejärel filtritakse väiksesse (50 ml) kaalutud kolbi ja jätkatakse määramist eespoolkirjeldatud meetodil. Nafta ja naftaproduktide määramisel ülal kirjeldatud meetodil lenduvad kerged fraktsioonid.

10. Fenoolid (lenduva)

Fenoolid on veeaurudega lenduvad bensooliderivaadid. Juba üsna väikene lenduvate fenoolide kogus rikub vee kvaliteeti, eriti klooreerimisel. Seetõttu majapidamis-joogiveena ka-

sutatavad veed ei tohi sisaldada üle 0,001 mg/l lenduvaid fenooli.

Väga reostunud vetes, kus fenooli on üle 10 mg/l, määratakse nende sisaldus vees destillaadi bromeerimisel broomi ülihulgaga ja viimase jodomeetrilisel tiitrimisel. Väikesed fenoolikontsentratsioonid alates 0,02 mg/l määratakse kolorimeetriliselt. (Põhjalikumalt käsitatakse fenoolide määramismeetodeid käesoleva metoodika järgnevas osas "Reovete sanitaar-keemilised analüüsi meetodid").

Proovide konserveerimine. Lahjades lahustes võivad lenduvad fenoolid kiiresti muutuda, seetõttu tuleb fenooli määrata hiljemalt 4 tundi pärast proovivõtmist. Lenduvate fenoolide muutumise vältimiseks lisatakse 5 g leelist 1 l vee kohta. (Leeline ei kõlba põlevkivifenoolide konserveerimiseks sest nende fenoolide põhimassi moodustavad leelises keskkonnas oksideeruvad mittelenduvad fenoolid). Proovi konserveerimiseks võib kasutada ka 1 g vasesulfaati 1 l kohta. Selliselt konserveeritud proovi ei tohi aga säilitada üle 24 tunni.

Fenoolide määramine diasoteerimisel sulfaniilhappega.

Meetod põhineb kollaste produktide tekkimisel naatriumfenolaadi toimel. Määramist segab metanoolisisaldus üle 3 mg/l ja atsetoonisisaldus üle 10 mg/l. Meetod sobib fenoolikontsentratsioonide - kuni 2 mg/l määramiseks. Värvuse intensiivsus ja värvivarjund sõltuvad destillaadis leiduvatest fenooli homologidest, seetõttu võib esineda raskusi kolorimeetreerimisel. Sellisel juhul on kasulik valmistada standard mitte puhtast oksibensoolilahusest, vaid veekogu saastavate reovete destillaadist. Fenoolide sisaldus selles destillaadis määratakse eelnevalt bromeerimismeetodil.

R e a k t i i v i d :

1. Kaaliumbromiidi lahus: 6 g kaaliumbromiidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitri.
2. Kaaliumbromaadilahus: 1,67 g kaaliumbromiidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitri.
3. 0,05 n tiosulfaadi lahus.
4. Sulfaniilhappelahus: 1,91 g kristalset sulfaniilhappet

lahustatakse 250 ml destilleeritud vees.

5. Väävelhape: 1 osa kontsentreeritud väävelhapet valatakse ettevaatlikult 3 mahuossa destilleeritud vette.

6. Naatriumnitritilahus: 0,85 g keemiliselt puhast naatriumnitritit lahustatakse 250 ml destilleeritud vees.

7. Diasoteeritud sulfaniilhape valmistatakse iga kord vahetult enne tarvitamist. 5 osa sulfaniilhapet (reaktiiv 4) segatakse jahutades 1 osa lahjendatud väävelhappega (reaktiiv 5) ja 5 osa naatriumnitritiga (reaktiiv 6).

8. Fenooli põhistandardlahus: 1 g fenooli lahustatakse 1 l destilleeritud vees; 1 ml seda lahust sisaldab 1 mg fenooli. Fenooli täpne sisaldus määratakse jodomeetrilisel tiitrimisel. 500 ml-lisse klaaskorgiga Erlenmeyeri kolbi valatakse 30 ml fenoolilahust, lisatakse 25 ml kaaliumbromiidi- (reaktiiv 1) ja 25 ml kaaliumbromaadi- (reaktiiv 2) lahust ja 10 ml lahjendatud väävelhapet, suletakse korgiga ja jäetakse 30 minutiks seisma. Seejärel lisatakse 1 g kaaliumjodiidi, suletakse uuesti ja tiitritakse 5 minuti pärast naatriumtiosulfaadilahusega lisades tiitrimise lõpupoole tärglislahust. Kontrolliks võetakse täpselt samasugusesse kolbi 30 ml destilleeritud vett, lisatakse 25 ml kaaliumbromiidi- ja 25 ml kaaliumbromaadilahust, 10 ml väävelhapet, 1 g kaaliumjodiidi ja 5 minuti pärast tiitritakse samuti naatriumtiosulfaadilahusega. Fenooli tiitrimiseks ja kontrollkatses kulunud 0,05 n tiosulfaadilahuse vahe korrutatud 0,784-ga vastab fenoolide sisaldusele milligrammides uurimiseks võetud lahuses.

9. 10 %-line naatriumhüdrosiidilahus.

M ä ä r a m i n e.

Analüüsiks võetakse vee hulk, mis vastab umbes 0,1 mg fenoolisisaldusele, hapustatakse 5 ml väävelhappega (reaktiiv 5), viiakse destilleerimiskolbi (vt. lk. 21 joonis 3) ja destilleeritakse üle 200 ml. Destillatsioon lõppu kontrollitakse mõnele milliliitrile destillaadile diasoreaktiivi lisamisel.

100 ml destillaati valatakse mõõtsilindrisse, lisatakse

ml diasoteeritud sulfaniilhapet (reaktiiv 7) ja 2,5 ml naatriumhüdrosiidi (reaktiiv 9). 5 minuti pärast võrreldakse samaaegselt valmistatud standardskaalaga.

Standardskaala valmistamine. Vahetult enne määramist valmistatakse standardtöölahus: 10 ml põhistandardlahust (reaktiiv 8) lahjendatakse 1 liitrini. 1 ml lahust sisaldab 0,01 mg fenooli. Skaala valmistamiseks võetakse 1 - 10 ml standardlahust kümnesse 100 ml mahuga silindrisse, silindrid täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni ja lisatakse samu reaktiive nagu uuritavale veele.

Võib kasutada ka püsivskaalat, mis valmistatakse kaaliumplaatinkloriidist. Selleks lahustatakse 2 g kaaliumplaatinkloriidi 100 ml kontsentreeritud soolhappes ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini. Skaala valmistamiseks võetakse tabel 11 märgitud lahuse hulgad ja täidetakse destilleeritud veega 50 ml-ni.

Tabel 11

Püsivskaala fenoolide määramiseks

Kaaliumplaatinkloriidi lahus, ml	Fenooli hulk, mg.
1,5	0,000
2,2	0,001
3,8	0,003
4,5	0,005
5,5	0,007
7,0	0,010
10,0	0,020
17,0	0,030

Fenooli sisaldus (X) uuritavas proovis arvutatakse valemist:

$$X = \frac{n \cdot V_2 \cdot 1000}{c \cdot V_1} \quad \text{mg/l,}$$

kus: n - fenooli hulk standardlahusega silindris, milligrammides;

V_2 - destillaadi hulk milliliitrites;

C - kolorimeetriliseks määramiseks võetud destil-
laadi hulk milliliitrites;

V₁ - destilleerimiseks võetud uuritava vee hulk mil-
lilitrites,

Fenooli võib määrata ka Hehneri silindrites.

11. Leelisuus.

A. Määramine segaindikaatori abil.

R e a k t i i v i d:

1. 0,1 n soolhappelahus.

2. 1 % fenoolftaleiinilahus.

3. Segaindikaator - 1 g metüülورانژی ja 2,5 g indigokar-
miini lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liit-
rini.

M ä ä r a m i n e.

loo ml uuritavale veele Erlenmeyeri kolvis lisatakse 3 til-
ka fenoolftaleiinilahust. Roosa värvuse ilmumisel tiitritak-
se soolhappelahusega valastumiseni. Seejärel lisatakse samas-
se kolbi 5 tilka segaindikaatorit ja jätkatakse tiitrimist
0,1 n soolhappelahusega kuni värvuse üleminekuni rohelisest
violetseks. Tiitrimisel roheline värvus muutub ühe tilga toi-
mel algul halliks ja alles järgmise tilga toimel violetseks.
Tiitrimise lõpuks loetakse üleminekut violetiks. Märgitakse
fenoolftaleiiniga tiitrimiseks kulunud 0,1 n soolhappe milli-
liitrite arv ja kogu kulunud 0,1 n soolhappe ml arv.

Süsihappegaasi mõju vältimiseks puhutakse proovist enne
segaindikaatoriga tiitrimist 3 - 5 minuti jooksul õhku läbi.
Kui seejuures proovil tekib esialgne värvus, tiitritakse
proovi täiendavalt värvimuutuseni. Seejärel puhutakse uuesti
õhku läbi ja värvimuutuse korral tiitritakse veelkord. Tiit-
rimine on lõppenud, kui värvus peale läbipuhumist enam ei
muutu.

B. Määramine metüülورانژindikaatoriga.

R e a k t i i v i d:

1. 0,1 n soolhappelahus.

2. 0,05 % metüüloranžilahus: 0,5 g indikaatorit lahustatakse 1 l vees.
3. 1 % fenoolftaleiinilahus: 1 g fenoolftaleiini lahustatakse 100 ml 50 %-lises alkoholis.

M ä ä r a m i n e .

100 ml uuritavale veele Erlenmeyeri kolvis lisatakse 3 tilka metüüloranžindikaatorit ja tiitritakse soolhappelahusega kuni värvuse muutuseni. Et paremini näha värvusemuutust on soovitatav kõrvale asetada kontrol: sama vesi +3 tilka metüüloranži. Tiitritakse valgel taustal. Värvus muutub veidi varem kui kogu bikarbonaat on tiitritud. See on tingitud süsihappegaasi toimast indikaatorile. Mida suurem on vee leelisus, seda suurem on süsihappegaasi mõju. Seetõttu tuleb tingimata kasutada parandustegurit, suurendades saadud resultaati (leelisust) 4 % võrra. Leelisust väljendatakse normaalhappe milliliitrites, mis võrdub H_2CO_3 -iooni mg-ekvivalentidele.

Leelisus (X) arvutatakse valemist:

$$X = a \cdot K \cdot 1,04 \text{ mg-ekv.},$$

kus: a - 100 ml vee tiitrimiseks kulunud 0,1 n soolhappelahuse hulk milliliitrites

K - 0,1 n happe lahuse faktor

1,04 - CO_2 mõju paranduskoefitsient.

Korrutades saadud arvu 2,8-ga, saadakse karbonaatne karedus kraadides (leelisvabades vetes).

Leelisuse ümberarvutamiseks karbonaat-iooni milligrammidele 1 liitris leelisuse arv milliliitrites korrutatakse 61,02-ga.

Kui vees leidub karbonaate ja hüdroksiide, siis enne metüüloranžiga tiitrimist tiitritakse fenoolftaleiiniga. 100 ml veele Erlenmeyeri kolvis lisatakse 3 tilka fenoolftaleiini. Karbonaatide ja hüdroksiidide toimel tekib roosakas värvus. Tiitritakse 0,1 n soolhappega kuni värvuse kadumiseni. Märgitakse fenoolftaleiiniga tiitrimiseks kulunud happe milliliitrite arv. Samas kolvi jätkatakse tiitrimist metüüloranžiga nagu ülalkirjeldatud. Märgitakse tiitrimiseks kulunud happe ml arv lisades sellele ka fenoolftaleiiniga tiitrimisel kulunud milliliitrite arvu.

12. Karedus.

A. Üldkaredus.

Kompleksomeetiline kareduse määramine.

Etüleendiamiinotetraäädikhappenaatrium (Triloon-B) moodustab kahevalentsete metalli-ioonidega püsivaid sooli. Seda triloon-B omadust kasutataksegi kareduse määramiseks.

R e a k t i i v i d:

1. 0,1 n triloon-B lahus: selleks võetakse 18,613 g kahealuse-
list etüleendiamiinotetraäädikhapet, mis on kristallunud 2
molekuli veega, lahustatakse destilleeritud vees, mis ei
tohi sisaldada vaske. Kui lahus on hägune, filtritakse,
täidetakse seejärel 1 liitrini ja segatakse hästi. Triloe-
nilahus säilib mitu kuud. Triloonilahuse tiitrit võib mää-
rata kaltsiumi- ja magneesiumisoolade seguga. Selleks val-
mistatakse 0,1 n kaltsiumilahus võttes 5,005 g 1 tund llo°
juures kuumutatud keemiliselt puhast kaltsiumkarbonaati,
lahustatakse 8 - 9 ml kontsentreeritud soolhappes. Reakt-
siooni lõppedes lisatakse veel tilgaviisi soolhapet karbo-
naadi täieliku lahustumiseni. 0,1 n magneesiumlahuse val-
mistamiseks kaalutakse 13,325 g keemiliselt puhast magnee-
siumsulfaati ja lahustatakse liitrilises kolvis destillee-
ritud vees. Magneesiumsulfaadilahuse normaalsust kontrolli-
takse kaalanalüütiliselt. Hüdrolüüsi vältimiseks lisatakse
5 - 6 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Võetakse 750 ml
0,1 n kaltsiumkloriidi ja 250 ml 0,1 n magneesiumsulfaadi-
lahust ja selle segu järgi, mille Ca- ja Mg-soolade vahekord
on lähedane tavaliste looduslike vete Mg- ja Ca-soolade va-
hekorrale, määratakse triloon-B lahuse tiiter.

Täpselt 100 ml segule Erlenmeyeri kolvis lisatakse 5 ml
ammonia^{ak}alset puhverlahust, 5 - 7 tilka indikaatori erüok-
roommusta lahust, segatakse hästi ja tiitritakse aeglaselt.
0,1ntriloon-B lahusega punase värvuse siniseks muutumiseni.

Vee kareduse määramiseks kasutatakse 0,02 n trilooni-
lahust, mis valmistatakse 0,1-normaalset lahusest lahjen-
damisel.

0,02 n lahust võib valmistada ka 3,75 g trilooni lahustamisel destilleeritud vees ja täites veega 1 liitri. Magneesiumsoolade nügrooskoopsuse tõttu tuleb nende tiitrit aegajalt kontrollida.

2. Ammoniaakaalne puhverlahus: 100 ml 20 % keemiliselt puhast ammooniumkloriidilahust segatakse 100 ml keemiliselt puhta kontsentreeritud ammoniaagiga. Saadud lahust täidetakse destilleeritud veega 1 liitri.

3. Indikaatorlahus: 0,5 g erüokroommusta (ET-00) või hapu kroontumesinist lahustatakse 10 ml ammoniaakaalses puhverlahuses ja täidetakse 90 %-lise etanooliga 100 ml-ni.

M ä ä r a m i n e:

Määramiseks võetakse 100 ml või vähem (50, 25, 10 ml olevalt vee karedusest) uuritavat vett, et proov ei sisaldaks üle 0,5 mg-ekv kaltsiumi ja magneesiumi. Kui on võetud vähem vett, täidetakse proov destilleeritud veega 100 ml-ni, lisatakse kolbi 5 ml ammoniaakaalset puhverlahust ja 7 - 8 tilka indikaatorlahust. Kolvi sisu loksutatakse ja tiitritakse 0,02 n triloonilahusega kuni punase värvuse siniseksmuutumiseni. Viimased tilgad lisatakse 1 - 2-sekundiliste vaheaegadega. Soovitav on tiitrimise ajal võrdluseks kõrvale asetada ületitritud proov. Vee karedus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{K \cdot 0,02 \cdot n \cdot 1000}{V} \quad \text{mg-ekv/l}$$

kus: K - 0,02 n triloonilahuse faktor,

V - uurimiseks võetud vee hulk milliliitrites,

n - tiitrimiseks kulunud triloonilahuse hulk milliliitrites.

B. Mööduv ja jääv karedus.

R e a k t i i v i d vt. "Üldkaredus"

Mööduv karedus on üldkareduse osa, mis vee keetmisel kaob. Mööduv karedus leitakse vee kareduse määramise vahelst enne ja pärast keetmist. Mööduvat ja jäävat karedust võib määrata ka

vee leelisuse vähenemisest. Sel juhul arvutatakse mööduv karedus (b) valemist:

$$b = (n - n_1) \cdot K$$

ja jääv karedus valemist

$$C = a - b,$$

kus: n ja n_1 on leelisis normaalhappe milligramm-ekvivalentides (milliliitrites) 1 l vee kohta enne ja pärast keetmist;

K - happelahuse faktor,

a - üldkaredus mg-ekvivalentides

Keedetud vee üldkaredust (jääv karedus) määratakse järgmiselt: 0,5 l uuritavat vett keedetakse 750 ml-lises hästileelistatud kolvis tagasivoolujahutiga 1 tunni vältel. Keetmise lõppedes jahutatakse kolb kiiresti voolava vee all ja filtritakse umbes 200 ml vett läbi pestud ja kuivatatud filtri. Filtraadist võetakse 100 ml ja määratakse üldkaredus. Keetmata ja keedetud vee kareduste vahe annab mööduva kareduse. Kareduse vähenemine vee keetmisel on tingitud kaltsiumkarbonaadi (koos magneesiumilisanditega) väljalangemisest bikarbonaatide lagunemise tulemusel. Vee keetmisel eraldub veest vaba süsihappegaas ja bikarbonaatide dissotsieerumisel vabanev süsihappegaas. Keetmisel langeb välja lahustumatu kaltsiumkarbonaadi sade, seega eraldatakse just see osa karbonaatkaredusest, mis koosneb kaltsiumbikarbonaadist, sest kaltsiumkarbonaat on vaba süsihappegaasi manulusel hoopis vähem lahustuv (1 l lahustub 16 g CaCO_3 , mis vastab 0,3 mg-ekv karedusele) kui suhteliselt kergestilahustuv magneesiumkarbonaat. Seega ei tohi mööduvat karedust võrdsustada karbonaatkaredusega nagu vahel tehakse. Rohke magneesiumkarbonaadi esinemise korral on eriti tunduv vahe mööduva ja karbonaatkareduse vahel.

13. Kuivjääk

Vees lahustunud ühendite üldhulga iseloomustamiseks määratakse vee kuivjääk. Peale selle võimaldab kuivjääk kontrollida analüüsi kvaliteeti, kuna õige analüüsi korral peab üksikute määramiste tulemusena saadud elementide summa olema

lähedane kuivjäägile.

Vähemineraliseerunud vetes on kuivjäägi määramine lihtne, kuid kõrge Ca- ja Mg-sulfaatide ja -kloriidide sisalduse korral muutub keerukaks. Sellisel juhul lisatakse soodat, et viia mainitud sade üle karbonaatideks.

A. Kuivjäägi määramine ilma sooda lisamiseta.

250 - 300 ml uuritavat vett filtritakse läbi tuhavaba filtri (sinine lint) ja aurutatakse 110° juures konstantse kaaluni kuivatatud plaatina- või kvartskausikeses vesivannil kuivaks.

Märkus: Kui vee läbipaistvus on üle 30 cm (kirjaproovi järgi) võib kuivjääki määrata filtreerimata vees. Kauss koos kuivjäägiga kuivatatakse konstantse kaaluni (110° juures).

Kuivjääk arvutatakse valemist:

$$X = \frac{n - n_1 \cdot 1000}{V} \text{ mg/l,}$$

kus: n_1 - tühja kausi kaal milligrammides,
 n - sademega kausi kaal milligrammides,
 V - määramiseks võetud vee hulk milliliitrites

B. Kuivjäägi määramine sooda lisamisel.

R e a k t i i v i d:

1. 1 % soodalahus: 10 g veevaba soodat lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini.

M ä ä r a m i n e:

250 - 300 ml uuritavat vett filtritakse läbi tuhavaba filtri (sinine lint) ja aurutatakse vesivannil 150° juures konstantse kaaluni kuivatatud plaatina- või kvartstiiglis kuivaks. Aurutamisel lisatakse 25 ml 1 %-list soodalahust. Soodaga aurutatud kuivjääk kuivatatakse 150° juures konstantse kaaluni. Lisatava koguse soodalahuse kuivjääk määratakse 2 - 3 kontrollprooviga: 25 ml soodalahust kuivatatakse samal temperatuuril.

Kuivjääk (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(n - n_1 - n_2) \cdot 1000}{V} \text{ mg/l,}$$

kus: n - sademega tiigli kaal milligrammides,
n₁ - tühja tiigli kaal milligrammides,
n₂ - lisatud soodalahuse kuivjäägi kaal milligrammides,
V - määramiseks võetud vee hulk milliliitrites

14. Kaltsium

(Kaltsium-iooni sisaldus)

R e a k t i i v i d:

1. 0,02 n triloon-B lahus. Selleks võetakse 3,75 g triloon-B, lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitri. Lahuse valmistamine ja tiitri määramine vt. "Üldkaredus".

2. Indikaator kaltsiumi määramiseks: mureksiid naatriumkloriidiga. Uhmris hõõrutakse 0,5 g mureksiidi 50 g keemiliselt puhta naatriumkloriidiga.

3. Kongopaber.

4. 25 % naatriumhüdrosiidilahus.

5. 0,1 n soolhappelahus.

M ä ä r a m i n e:

250 ml-lisse Erlenmeyeri kolbi võetakse uuritava vee hulk, mis vastab 0,5 mg-ekv. karedusele ja täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni. Vesi neutraliseeritakse 0,1 n soolhappega. Selleks pannakse kolbi väike kongopaberitükkike ja lisatakse tilkhaaval soolhapet kolbi pidevalt segades kuni kongopaber muutub sirelilillaks. Paber eemaldatakse klaaspulga abil ja proovi keedetakse 5 minutit või puhutakse sama aja vältel kummiballooni abil õhku läbi. Kummiballoon ühendatakse naatronlubja toruga õhu süsihappegaasi sidumiseks. (Töö vaheajal naatronlubja toru otsad ühendatakse omavahel, et vältida õhust süsihappegaasi sidumist). Naatronlubi tuleb torudes vahetada vähemalt üks kord kuus. Keedetud proov jahutatakse, suletakse kolb korgiga, mis on ühendatud naatronlubjatoruga. Jahtunud lahusele lisatakse 1 ml 25 %-list naatriumhüdrosiidi ja 30 - 50 mg mureksiidnaatriumkloriidi segu kuni vedelik värvub

roosaks. Roosat vedelikku tiitritakse 0,02 n triloon-B-lahusega kontrollproovi manulusel lilla värvuseni, mis püsib 3 minutit.

Kaltsiumisisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{V \cdot n \cdot 1000}{V_1} \text{ mg-ekv./l,}$$

kus: X - kaltsiumiooni sisaldus mg-ekv/l

V - tiitrimiseks kulunud n normaalsusega triloon-B lahuse milliliitrite arv,

V_1 - prooviks võetud vee hulk milliliitrites.

15. Magneesium^{x)}

Magneesium-iooni sisaldus määratakse arvutuse teel. Kui 1 liitris vees leiti b mg-ekv. üldkaredus ja b mg-ekv kaltsiumi, siis ühes liitris vees on $b-b_1 = \text{mg-ekv magneesiumiooni.}$

16. Kaalium ja naatrium.

Enamasti määratakse kaaliumi ja naatriumisisaldus anioonide ja katioonide summa vahest ning väljendatakse mg-ekvi-valentides. On selge, et selliselt kaaliumi- ja naatriumisisaldust arvutades summeeritakse kõik vead, mis on tehtud üksikute katioonide ja anioonide määramisel.

Kaalanalüütiline meetod kaaliumi ja naatriumi määramiseks.

R e a k t i i v i d:

1. Soolhape, lahjendatud 1:1.
2. 10 % baariumkloriidilahus.
3. Ammoniakaalne ammooniumkarbonaadilahus: 200 g ammooniumkarbonaati lahustatakse 800 ml vees ja täidetakse ammoniaagiga (erikaal 0,96) kuni 1 liitrini.
4. Baariumhüdroksiidi küllastatud lahus.
5. Väävelhape, lahjendatud 1:3.
6. 10 % platinakloriidi (PtCl_4) lahus.

x) Magneesiumi määramine kaalanalüütilisel meetodil on kirjeldatud S.M.Dratševi (red.) raamatus "Приемы санитарного изучения водоемов" М. 1960.

7. 80 %-line etanool.

M ä ä r a m i n e:

1 - 3 l vett aurutatakse plaatinatiiglis kuivaks, seejärel hõõgutatakse kuivjääki orgaanilise aine lagundamiseks. Jääk lahustatakse soolhappes, aurutatakse vesivannil ja kuivatatakse kuivatuskapis loo^o juures. Kõiki neid operatsioone korratakse 3 korda. Seejärel lisatakse paar ml soolhapet ja 50 ml vett. Vedelik koos sademega viiakse üle keeduklaasi, kuumutatakse keemiseni ja jäetakse siis toatemperatuuril seisma. Seejuures langeb välja ränihape, mis filtritakse läbi tuhavaba filtri. Filtraadis sadestatakse väävelhape nagu seda tehakse sulfaatide määramisel. Filtraat aurutatakse peale sulfaatide sadenemist kuivaks, kuivjääki hõõgutatakse kergelt ammoniumsoolade eemaldamiseks, kuna ammoniumkloriid segab kaltsiumi, baariumi ja magneesiumi sadenemist. Jääki käsitletakse 25 - loo ml destilleeritud veega, seejärel lisatakse veidi küllastatud baariumhüdrosiidilahust ja kuumutatakse keemiseni. Poole tunni pärast filtritakse ja sade pestakse keeva veega. Filtraadile lisatakse ammoniakaalne lahus ja kuumutatakse vesivannil kuni vedelik sademe kohal muutub selgeks. Seejärel filtritakse ja pestakse. Filtraat ja pesuveed aurutatakse kuivaks ja hõõgutatakse plaatinatiiglis, kuni tiigli põhi on punases hõõges, ammoniumsoolade eemaldamiseks. Jääk lahustatakse mõnes milliliitris kuumas vees, filtritakse ja pestakse, säilitades proovi vähene maht. Lisatakse uuesti ammoniakaalset lahust ja korratakse sadestamist ning järgnevaid operatsioone kuni reaktiivi lisamine ei põhjusta lahuse hägustumist. Viimane filtraat viiakse plaatinatiiglisse, lisatakse mõni tilk soolhapet ja aurutatakse kuivaks. Ettevaatlikult kuumutatakse ammoniumsoolade eemaldamiseks, suurendades lõpupoole kuumust kuni punase hõõgeni. Seejärel jahutatakse ja kaalutakse (kaalutis a). Naatrium- ja kaaliumkloriidid lahustatakse destilleeritud vees, filtritakse läbi väikese tuhavaba filtri, filter tuhastatakse plaatinatiiglis ja peale jahtumist kaalutakse (kaalutis b). Kahe kaalutise a ja b vahest saadakse kaalium- ja naatriumkloriidide summa.

Kaaliumi eraldamine põhineb faktil, et kaaliumkloorplatinaat ei lahustu piirituses. Kaaliumi eraldamiseks lisatakse naatrium- ja kaaliumkloriidide segule paar tilka lahjendatud väävelhapet ja 1 ml kloorplatinaati iga 30 ml kloriidide summa kohta. Aurutatakse vesivannil siirupitaoliseks massiks ja jäetakse toatemperatuuril kuivama. Pärast kuivamist käsitatakse segu külmalt 80 %-lise etanooliga, filtritakse ja pestakse piiritusega kuni filtraat muutub värvusetuks. Filter lastakse kuivada ja sade lahustatakse filtril kuumas vees. Lahus aurutatakse platinatiiglis kuivaks, kuivatatakse veidi aega 100° juures ja kaalutakse K_2PtCl_6 -na. Kaaliumi kaal moodustab 16,03 % saadud kaalust, kaaliumkloriidi kaal aga 30,67 %. Lahutades kaalium- ja naatriumkloriidide kaalu summast kaaliumkloriidi kaalu, saadakse naatriumkloriidi kaal. Naatriumi kaal moodustab 39,34 % naatriumkloriidi kaalust.

17. Raud

Raua määramine rodaniidi abil.

R e a k t i i v i d :

1. Raua standardlahus: 0,8634 g raudammooniummaarjast $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ lahustatakse liitrilises mõõtkolvis väheses vees, lisatakse paar tilka kontsentreeritud soolhapet kuni läbipaistva lahuse tekkimiseni, täidetakse lahus 1 liitriini: 1 ml saadud lahust sisaldab 0,1 mg kolmevalentset rauda.
2. 50 % ammooniumrodaniidilahus.
3. Kaalium- või ammooniumpersulfaat (kristalliline).
4. Kontsentreeritud (rauavaba) soolhape erikaaluga 1,19.

Summaarse raua sisalduse määramine.

100 ml-lisse mõõtkolbi viiakse 10 - 100 ml uuritavat vett ja täidetakse destilleeritud veega märgini (kui uuritavat vett oli alla 100 ml), lisatakse 2 ml kontsentreeritud soolhapet ja mõni kristallike ammooniumpersulfaati. Kolvi sisu loksutatakse ja samaaegselt valmistatakse 2 - 3 võrdluslahust. Mõõtkolbidesse viiakse vajalik hulk standardlahust, täidetakse destilleeritud veega märgini, lisatakse 2 ml kontsentreeritud

hapet, paar kristallikest persulfaati ja segatakse. Seejärel lisatakse üheaegselt kõikidesse kolbidesse, s.t. standardlahustele ja uuritavale veele, 2 ml ammoniumrodaniidilahust ja segatakse. Tekkinud värvust võrreldakse kiiresti Hehneri silindrites. Arvestades asjaolu, et saadud värvide intensiivsus ei ole täiesti võrdeline raua kontsentratsiooniga, tuleb võrdluslahuse kontsentratsioon valmistada võimalikult lähedane uuritava lahuse kontsentratsioonile. Selleks tuleks uuritava vee rauasisaldus eelnevalt ligikaudselt määrata.

Ligikaudne raua määramine. 10 ml-le uuritavale veele katsutis lisatakse 2 tilka kontsentreeritud sool - või väevelhapet ja noatsatäis ammoniumpersulfaati või 1 - 2 tilka 3 %-list vesinikülihapendit. Pärast loksutamist lisatakse 0,2 ml (4 tilka) 50 % ammoniumrodaniidilahust. Ligikaudne summaarse raua sisaldus määratakse alljärgneva tabeli kohaselt

Ligikaudne raua määramine

Värvus ülaltvaates	Rauasisaldus mg/l
Värvus puudub	vähem kui 0,05
Väga nõrk kollakas-roosa	0,1
Hele kollakas-roosa	0,25
Nõrk kollakas-roosa	0,50
Kollakas roosa	1,00
Kollakas-punane	2,5
Erk-punane	5,0

Raud (III) oksiidi määramine

Kui osutub vajalikuks eraldi määrata raud(II) ja raud(III), tuleb proov kohapeal hapustada nõrga happelise reaktsioonini indikaator metüüloranži suhtes. Raud(III) määratakse samuti nagu summaarne raud, ainult persulfaati ei lisata. Tekkinud värvusi tuleb võrrelda kohe, kuna värvuse intensiivsus kiiresti langeb. Raud(II) leitakse summaarse raua ja raud(III) määramise vahest.

Raua sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0,1 \cdot n \cdot h \cdot 1000}{h_1 \cdot V} \text{ mg/l,}$$

kus: n - võrdluslahuse milliliitrite arv,

h - võrdluslahuse samba kõrgus Hehneri silindris, cm-tes,

h_1 - uuritava vee samba kõrgus, cm-tes,

V - prooviks võetud vee hulk.

Märkus: Raua hapendamiseks võib ammooniumpersulfaadi asemel kasutada lo tilka vesinikülühapendit või Berthollet' soola. Viimast(küllastatud $KClO_3$ -lahust) lisatakse uuritavale veele 2 ml ja kuumutatakse 15 minuti vältel keeval vesivannil. Jahtumisel määratakse raud nagu kirjeldatud. Raua määramisel värvilistes vetes soovitatakse raud sadestada hüdroksiidina pärast kloorveega oksideerimist ja soojendamist. Raua täieliku sadenemise soodustamiseks lisatakse enne raua sadenemist ammooniumalumiiniumaarjast. Sade filtritakse, lahustatakse filtril lahjendatud soolhappes ja selles lahuses määratakse raud rodaniidmeetodil nagu eespoolkirjeldatud.

18. Kloor-ioon.

A. Määramine Mohri meetodil hõbenitraadilahusega.

Meetod põhineb kloori sadestamisel hõbenitraadiga kaaliumkromaadi manulusel. Kuni lahuses on veel kloriide, sadeneb välja hõbekloriid, kui kõik kloriidid on seotud, tekib punase värvusega hõbekromaat.

R e a k t i i v i d:

1. Naatriumkloriidi lahus : 1,648 g keemiliselt puhast naatriumkloriidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitriini. 1 ml lahust sisaldab 1 mg kloori.

Keemiliselt puhta naatriumkloriidilahuse saamiseks valmistatakse küllastatud lahus, lisatakse kontsentreeritud soolhapet või küllastatakse gaasilise soolhappega. Tekkinud sade

viiakse lehrile, pestakse destilleeritud veega, kuivatatakse portselankausis tõmbekapi all, hõõrutakse pulbriks ja kuivatatakse elektriühjus 500 - 600° juures konstantse kaaluni.

2. Hõbenitraadi tiiterlahus: 4,80 g kristalset hõbenitraadi lahustatakse 1 l destilleeritud vees. Hõbenitraadi lahuse tiitri määramiseks valmistatakse lahus, mille 1 ml on ekvivalentne 1 mg kloorile.

3. Kaaliumkromaadi lahus: 50 g neutraalset kaaliumkromaati lahustatakse väheses vees, lisatakse hõbenitraadi kuni kerge punase sademe tekkimiseni, 1 - 2 päeva pärast filtritakse lahus ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini.

Hõbenitraadi lahuse tiitri määramine. Võetakse 10 ml naatriumkloriidilahust (reaktiiv 1) Erlenmeyeri kolbi, lahjendatakse 100 ml-ni destilleeritud veega, lisatakse 1 ml kaaliumkromaadilahust (reaktiiv 3) ja tiitritakse hõbenitraadilahusega (reaktiiv 2). Tiitrimine lõpetatakse kui sidrunkollane hõbekloriidist hägune lahus on muutunud oranžkollaseks, mis püsib 15 - 20 sekundit. Esialgse tulemuse täpsustamiseks lisatakse 1 - 2 tilka naatriumkloriidi lahust (reaktiiv 1) kuni punase värvuse kadumiseni ja tiitritakse uus proov kasutades esimest lahust värvikontrollina. Tiitrimine on lõppenud kui märgatakse nõrka, loksutamisel mitte kaduvat, värvuse vahet - tiitritavas oranž ja kontrollis sidrunkollane värvus.

Tiitrimist korratakse 3 korda. Hõbenitraadilahuse faktor (K) arvutatakse valemist:

$$K = \frac{30}{n_1 + n_2 + n_3}$$

kus n_1, n_2, n_3 on kõigil kolmel tiitrimisel kulunud hõbenitraadi hulk milliliitrites.

Proovi töötlemine määramiseks. Kui uuritava vee värvus on üle 30°, tuleb vesi koaguleerida alumiiniumsulfaadiga. Mohri meetodil tiitrides ei tohi uuritava vee reaktsioon ületada pH=6 - 10. Kui ammooniumsoolade sisaldus on üle 50 mg/l, võib pH olla piirides 6,5 - 7,2. Õige hapude või tugevasti leeliseliste vete puhul tuleb vesi neutraliseerida kasutades indikaatorina fenoolftaleiini. Hap-

pelist vett neutraliseeritakse roosa värvuse tekkimiseni; värvus kõrvaldatakse õhu käes loksutades. Tiitrimist segavad fosfaadid, arsenaadid, sulfiidid. Viimaseid on kerge kõrvaldada hapendades neid sulfaatideks.

Suure orgaanilise aine sisalduse korral (hapendumus üle 15 mg O₂/l) lagundatakse orgaaniline aine keetes loo ml vett mõne kaaliumpermanganaadi kristallikesega. Kui lahus keetmisel ei valastu, s.t. permanganaati oli liiga palju, siis lagundatakse viimane mõne tilga etanooli lisamisega. Vesi filtritakse sademelt (mangaanülihapendi helbed) ja täidetakse peale jahtumist loo ml-ni destilleeritud veega.

M ä ä r a m i n e:

Määramiseks võetakse vee hulk, mis vastab umbes 25 mg kloori-iooni sisaldusele. Kui uuritavas vees on palju kloriide, võetakse 10 - 50 ml uuritavat vett ja täidetakse destilleeritud veega loo ml-ni. Kui kloriide on vähem kui 25 mg/l, võetakse uuritavat vett kahte Erlenmeyeri kolbi, kummassegi loo ml. Lisatakse 1 ml kaaliumkromaadilahust ja üks proov tiitritakse hõbenitraadilahusega, kasutades teist kolbi värvikontrolliks. Tiitrimise lõpuks loetakse momenti, kui tiitrimiskolvis on loksutamisel mittekaduv värvi erinevus värvuse kontrolliga. Suure kloori sisalduse korral, kui tiitrimise tulemusena tekib hõbekloriidi sade, valmistatakse samuti kontrollproov, nagu kirjeldatud hõbenitraadilahuse tiitri määramisel. Esialgelt tiitritud proovile lisatakse 2 - 3 tilka naatriumkloriidi lahust (reaktiiv 1) kuni punase värvuse kadumiseni ja tiitritakse teine proov kuni mittekaduva värvivahe tekkimiseni võrreldes kontrollprooviga. Kloriidide sisaldus kloori-iooni milligrammides 1 l vee kohta (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K \cdot l \cdot 1000}{V} \text{ mg/l,}$$

- kus: a - tiitrimiseks kulunud hõbenitraadilahuse hulk ml-tes,
K - hõbenitraadilahuse faktor,
l - ml-le tiitrimislahusele ekvivalentne kloori hulk mg-des,
V - tiitrimiseks võetud uuritava vee hulk milliliitrites.

B. Mercurimeetriline meetod.

R e a k t i i v i d:

1. Täpselt 1,5273 g elavhõbeoksiidi, lahustatakse väheses kontsentreeritud lämmastikhappes täielikult, viiakse liitri-
se mõõtkolbi ja täidetakse veega märgini; 1 ml lahust vastab
0,5 ml kloorile.

2. Naatrium- või kaaliumkloriidi tiiterlahus valmistatak-
se nagu Mohri meetodi juures (vt. lk. 57) kirjeldatud, ja
lahjendatakse seejärel destilleeritud veega 1:1.

3. 10 g nitroprussiidnaatriumi lahustatakse destilleeri-
tud vees ja täidetakse veega 100 ml-ni.

4. Keemiliselt puhas kontsentreeritud salpeeterhape (eri-
kaal 1,4).

Elavhõbenitraadilahuse tiitri määramine. Erlenmeyeri kol-
bi viiakse pipetiga täpselt 10 ml naatriumkloriidilahust (1 ml
lahust sisaldab 1 mg kloori), lisatakse 80 ml destilleeritud
vett ja 0,2 ml kontsentreeritud salpeeterhapet, 1 ml nitro-
prussiidnaatriumilahust ja tiitritakse elavhõbenitraadilahuse-
ga kuni hägu tekkimiseni. Tiitrimist korratakse ja võetakse
keskmised näitajad. Elavhõbenitraadilahuse faktor (K) arvu-
tatakse valemist

$$K = \frac{20}{a - n}$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud elavhõbenitraadihulk milliliit-
rites,

n - tabelist 12 võetud parandustegur.

Tabel 12

Parandustegurid 15 - 20° juures.

Elavhõbenitraadi hulk ml-tes,
mis kulus 100 ml vedeliku tiit-
rimiseks

Parandustegur (n), mis
tuleb tiitrimiseks kulunud
ml-test maha arvata.

25-20

0,28

20-15

0,27

15-10

0,26

10-7

0,25

7-5	0,23
5-3	0,22
3-2	0,21
2-1	0,19
1-0,5	0,17
Destilleeritud vesi	0,15

M ä ä r a m i n e :

100 ml-le uuritavale veele Erlenmeyeri kolvis lisatakse 0,2 ml kontsentreeritud salpeeterhapest, 1 ml nitroprussiidnaatriumi ja tiitritakse elavhõbenitraadiga büretist kuni hägususe ilmumiseni, mis lõksutamisel enam ei kao. Kui uuritavas vees on palju kloriide, siis tuleb võtta vastavalt vähem vett (50,25, 10 ml) ja täita destilleeritud veega 100 ml-ni ning siis tiitrida.

Kloor-iooni sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a.K - n) \cdot 0,5 \cdot 1000}{V} \text{ mg/l,}$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud elavhõbenitraadi milliliitrid

K - elavhõbenitraadilahuse faktor,

n - parandustegur tabelist 12,

V - määramiseks võetud uuritava vee hulk milliliitrites.

Märkus: Peale nitroprussiidnaatriumi lisamist ei tohi proovi hoida otseses päikesevalguses.

Kloriidide sisalduse korral kuni 0,5 mg/l ei ületa meetodi viga 5 %. Vee värvus kuni 250°-ni platinakoobaltskaala järgi ei mõjуста analüüsi tulemusi. Hägused veed tuleb enne filtreerida. Kasutades kontroll-lahust võib kloriide määrata ka vees, mis sisaldab 3 - 4 mg hõljuvaid aineid.

19. Sulfaat-ioon.

Kvalitatiivne ja ligikaudne sulfaatiooni määramine.

Kvalitatiivne sulfaat-iooni määramine koos ligikaudse kvantitatiivse hinnanguga põhineb baariumsulfaadi hägu tek-

kimisel baariumkloriidi lahuse toimetel. Analüüsiks võetakse ühesuguse diameetriga umbes 15 ml mahuga katsutid.

R e a k t i i v i d:

1. Soolhape lahjenduses 1:5 (mahu järgi)
2. 5 % baariumkloriidilahus.
3. Kaaliumsulfaadi standardlahus: 0,9073 g kaaliumsulfaati lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitrini, seega saadakse lahus, mille 1 l sisaldab 500 mg sulfaat-iiooni (SO_4). Töölahus saadakse loo ml standardlahuse lahjendamisel 1 liitrini.

M ä ä r a m i n e:

Katsutisse valatakse lo ml uuritavat vett, lisatakse 0,5 ml soolhapet ja samaaegselt valmistatakse skaala: katsutitesse võetakse 0,5; 1; 2; 4; 7 ml töölahust ja 1,6; 3,2 ja 6,4 ml tagavaralahust ning täidetakse destilleeritud veega lo ml-ni. Selliselt saadakse skaala sulfaatide sisaldusega 2,5; 5; 10; 20; 40; 80; 160 ja 320 mg/l SO_4 . Katsutitesse lisatakse 0,5 ml soolhapet, seejärel uuritavale veele ja standardlahusetele igaühele 2 ml 5 %-list baariumkloriidilahust, suletakse korgiga, segatakse ja võrreldakse proovi skaalaga. Kui skaala on varem valmistatud, võrreldakse hägu 15 - 20 minutit pärast uuritavale veele reaktiivide lisamist.

Kvantitatiivne kaalanalüütiline määramine.

R e a k t i i v i d:

1. Kontsentreeritud soolhape.
2. 5 %-line baariumkloriidilahus.

M ä ä r a m i n e:

Olenevalt sulfaat-iooni sisaldusest võetakse loo - 500 ml uuritavat vett, hapustatakse soolhappega tugeva happelise reaktsioonini ja aurutatakse keeduklaasis kuni 50 ml-ni kokku. Jätakse seisma ja filtritakse humiinainete ja ränigeeli sademe eraldamiseks läbi tiheda tuhavaba filtri, filter pestakse soolhappega hapustatud destilleeritud veega. Filtraat ja pesuveed aurutatakse kokku 50 ml-ni, soojendatakse keemiseni ja lisatakse tilkhaaval kuuma baariumkloriidilahust. Selleks, et

veenduda sadehemise täielikkuses, jäetakse lahus selgima ja lisatakse 1 - 2 tilka baariumkloriidilahust. Kui ei teki hägu, oli sadenemine täielik. Kontrollitakse, et baariumkloriidilahust oleks ülihulgas, selleks võetakse 1 tilk selgunud lahust uuriklaasile ja lisatakse 1 tilk 1 %-list väävelhapest - seejuures peab tekkima hägu. Pärast täielikku sadenemist kaetakse keeduklaas uuriklaasiga ja jäetakse 2 - 3 tunniks kuumale vesi- või liivavannile seisma. Pärast seismist filtritakse läbi etanooliga pestud tiheda tuhavaba filtri jälgides, et keeduklaasi ei satuks hägu. Sade viiakse kvantitatiivselt filtrile, pestakse kuni hapustatud pesuvesi ei anna hõbenitraadiga kloriidide hägu. Filter koos sademega viiakse konstantse kaaluni hõõgutatud tiiglisse. Kuivatatakse, söestatakse ettevaatlikult ja hõõgutatakse muhvelahjus kuni sademe valgeks muutumiseni, jahutatakse eksikaatoris, kaalutakse ja hõõgutatakse uuesti konstantse kaaluni.

Sulfaat-iooni sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = (a-b) \cdot 0,4114 \cdot \frac{1000}{V} \text{ mg/l,}$$

kus: a - sademega tiigli kaal milligrammides,

b - tühja tiigli kaal milligrammides,

V - määramiseks võetud vee hulk milliliitrites

0,4114 - koefitsient baariumsulfaadi üleviimiseks sulfaat-iooniks.

Kui sulfaat-iooni sisaldus on 500 mg/l ja enam, tuleb võtta 10 - 50 ml vett, kausikeses kuivaks aurutada, jääki niisutada kontsentreeritud salpeeterhappega, hõõgutada orgaaniliste ainete eemaldamiseks, lahustada soolhappega hapustatud destilleeritud vees ja filtrida keeduklaasi edasiseks sadenemiseks. Määramisel tuleb tingimata kasutada elektriaparaahte, kuna gaasis leiduvad väävliühendid segavad määramist.

20. Fosfaadid.

Fosfaatide sisaldus vees määratakse kolorimeetriliselt.

R e a k t i i v i d:

1. 2,5 % ammooniumlõlõbdaadilahus $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 38 % lises väävelhappes: lahus valmistatakse 250 ml 10 %-lise

ammooniummolübdaadi segamisel. 750 ml toatemperatuurini jahutatud 50 %-lise väävelhappega.

2. Tina (II) kloriidilahus: 25 g metallilist tina (metall-lehekesi) lahustatakse 2 ml kontsentreeritud soolhappes, lisatakse 1 tilk 5 % vasesulfaadilahust ja pärast tina lahustumist täidetakse destilleeritud veega 10 ml-ni. Lahuse oksideerimise vältimiseks visatakse valmis lahusesse tinallehekesi. Lahust tuleb iga päev värskelt valmistada. Tinallehekesed lõigatakse juba varem umbes 25- mg-listeks ribadeks. Tina(II)-kloriidi lahus valmistatakse katsutis. Katsut valmis lahusega suletakse korgiga. Korgist pistetakse läbi klaastoru, mille ots on väljavenitatud, et võimaldada tilkade lugemist. Tinallehekestest puudumisel võib kasutada 250°-ni kuumutatud tinatükikesi, sest kuumutamisel muutuvad tinatükikesed hapraks ja peenendatakse kuumutatud uhmris. Müügilolevat tina(II)-kloriidi pole soovitatav kasutada, kuna ta on saakli saastunud 4-valentse tinaga.

3. Hapu kaaliumfosfaadi põhistandardlahus: 1,097 g KH_2PO_4 lahustatakse 1 liitris destilleeritud vees: 1 ml lahust vastab 0,25 mg elementaarsele fosforile (mitte P_2O_5 -le). Lahuse konserveerimiseks lisatakse 2 ml kloroformi 1 liitrile. Hapu kaaliumfosfaadi töölahus valmistatakse 1 ml põhilahuse lahjendamisel destilleeritud veega 100 ml-ni; 1 ml vastab 0,0025 mg elementaarsele fosforile. Konserveerimiseks lisatakse 2 ml kloroformi 1 l lahuse kohta.

Vee ettevalmistamine fosfaatide määramiseks. Hõljuvate ainete eemaldamiseks filtritakse vesi läbi hapetega pestud ja uuritava veega loputatud filtri. Filter peab olema kontrollitud fosfaatide eraldamise ja neeldumise suhtes. Eriti soovitatav on kasutada eelnevat filtrimist läbi membraanfiltrite. Humiinaineid eemaldatakse järgmisel meetodil: 200 ml uuritava vee filtraadile lisatakse külmalt (või kui võimalik siis 60 - 70° soojendamisel) 1 ml 8 %-list väävelhapet (4,4 ml erikaaluga 1,84 lahjendatud 100 ml-ni) ja 1 ml 10 % kristalse baariumkloriidilahust. 2 tunni pärast, võimaluse korral veelgi hiljem, filtreeritakse vedelik sademelt läbi

membraan või hästipeetud paberfiltri, seejärel lisatakse reaktiivid ja kolorimetreeritakse. Filtrimine läbi membraanfiltri on eriti otstarbekas, kui tahetakse vabaneda peenest hägust. Kuna baariumsulfaadiga koaguleerimine ei muuda vett mitte täiesti värvusetuks, siis vähese kollase värvuse neutraliseerimiseks kasutatakse värvilist skaalat, mis imiteerib erinevaid vee värvitoone silindris. Uuritava veega Hehneri silinder asetatakse kolorimetreerimisel valgele paberile, silinder standardlahusega aga värvilise paberketta kohale. Ketas valitakse nii, et värvuse intensiivsus ja iseloom mõlemis silindris oleks vastav. Selleks tuleb varuda terve rida eri värvitooniga paberkettaid: kollakamaid ja hallikamaid. Kolorimetreerimise hõlbustamiseks on soovitatav, et üksikute paberketaste värvintensiivsus erineks üksteisest ainult üsna vähe. Praktiliselt piisab kahest komplektist värvilistest ketastest.

M ä ä r a m i n e:

loo ml-lisse mõõtkolbi viiakse 0,4, 1, 2 ja kui vaja ka rohkem milliliitrit kaaliumfosfaadi standardlahust, täidetakse destilleeritud veega märgini. Saadud standardlahused sisaldavad 0,010, 0,025 ja 0,050 mg elementaarset fosfori 1 liitris. Ülejäänud silindritesse valatakse uuritavat vett. Kõikidesse silindritesse lisatakse 2 ml molübdatreaktiivi (reaktiiv 1), silindreid loksutatakse ja kõikidesse viiakse, olenevalt vee iseloomust ja fosfaatide sisaldusest 2 kuni 6 - 8 tilka tina(II)kloriidilahust (reaktiiv 2). Jällegi loksutatakse. Tekib sinine värvus. Värvust võrreldakse Hehneri silindreis mitte enne kui 7 ja mitte hiljem kui 25 minutit pärast reaktiivi lisamist. Sellel meetodil saab määrata 0,01 mg fosforit 1 liitris.

Märkus: 1. Fosfori määramisel võimalike vigade osatähtsuse vähendamiseks on vajalik, et kolorimetreerimisel vedelikusamba kõrgused standardlahusel ja uuritavaal veel ei erineks teineteisest rohkem kui loo : 70.

2. Uuritava vee temperatuuri tõus või langus 14° võrra põhjustab värvuse intensiivistumise või nõrgenemise 25 - 30 % võrra. Seetõttu ei tohi uuritava vee ja standardlahuse

temperatuur üksteisest erineva üle 2°.

21. Fluor

A. Fluori otsene määramine vees.

R e a k t i i v i d:

1. Liitriilises kolvis lahustatakse 0,3 g tsirkooniumoksidokloriidi ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) väheses vees. 50 ml destilleeritud vees lahustatakse 0,07 g alisariinmonosulfaatnaatirumi ja lahus valatakse aeglaselt tsirkooniumilahusesse, kolbi seejuures aeglaselt keerutades. Lahus säilitatakse seisumisel mõne minuti jooksul.

Valmistatakse hapete segu: 112 ml kontsentreeritud soolhapet lahjendatakse destilleeritud veega 500 ml-ni. Lisatakse 37 ml kontsentreeritud väävelhapet 400 ml-le destilleeritud veele. Lahuse jahtumisel täidetakse destilleeritud veega 500 ml-ni. Seejärel segatakse mõlemad happed. Alisariintsirkooniumlahusele liitriilises kolvis lisatakse hapete segu kuni märgini ja segatakse hästi segi. Tunni pärast on värvust muutnud reaktiiv valmis kasutamiseks. Reaktiiv on võrdlemisi püsiv ja säilib külmas kuni 60 päeva.

2. Naatriumfluoriidi standardlahus: 0,221 g naatriumfluoriidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitri ni. Töö standardlahus, mille 1 ml sisaldab 0,01 mg fluori valmistatakse 100 ml põhistandardlahuse lahjendamisel destilleeritud veega 1 liitri ni.

M ä ä r a m i n e:

Värvusetust klaasist 100 ml-lisse silindrisse viiakse uuritav vesi ja lisatakse täpselt 5 ml alisariintsirkooniumilahust. Uuritavat vett segatakse ja võrreldakse samal viisil valmistatud standardlahustega. Standardskaala valmistatakse tööstandardlahuse 1,2,3,4,5,6,8,10,12 ja 14 ml lahjendamisel destilleeritud veega 100 ml-ni, saades lahused, mis vastavad 0,1; 0,29 0,3 ja kuni 1,4 mg/l fluori sisaldusele. Kui uuritavas vees on üle 1,4 mg/l fluori, tuleb analüüsiks võtta vee lahjendust. Uuritava vee ja skaalalahuste temperatuuri vahe ei tohi ületada 2°.

Otsene fluori määramine vees on võimalik vaid siis, kui sulfaatide (SO_4) sisaldus ei ületa 300 mg/l, kloriidide sisaldus (Cl) - 250 mg/l, rauda mitte üle 2 mg/l, värvus mitte üle 25°. Nitraadid ei sega määramist. Kui ülalloeletud soolade sisaldus on kõrgem, tuleb lisada standardlahustele soolasid kogustes, mis vastavad uuritud vee vastava iooni sisaldusele.

Määramist segab aktiivne kloor, seetõttu tuleb ta eemaldada, segab ka raud(III) - üle 2 mg/l ja MnO_2 - 0,05 mg/l. Aktiivse kloori kõrvaldamiseks võib lisada naatriumarseniti. Manganoksiidi (kuni 0,5 mg/l) eemaldamiseks lisatakse loo ml uuritavale veele 1 tilk 3 % vesinikülihapendit ja segatakse hästi segi. Vesinikülihapendi liig eemaldatakse 1 tilga 3 % kaaliumjodiidi ja 3 tilga 0,1 n tiosulfaadilahuse lisamisega.

Orgaanilise aine kõrvaldamiseks võib uuritavat vett käsitada aktiivse söega (0,25 - 0,5 g loo ml-le veele). Tugevasti värvunud ja mitmesuguseid segavaid ühendeid sisaldavas uuritavas vees määratakse fluor ränifluorvesinikhappena.

B. Fluori määramine destillatsiooni abil.

R e a k t i i v i d :

1. Tsiirkooniumoksikloriid: 0,5 g tsiirkooniumoksikloriidi (Zr_2OCl_2) lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse loo ml-ni.

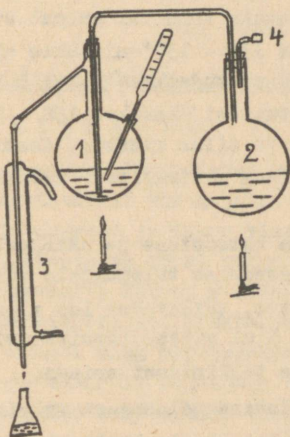
2. Naatriumalisariinmonosulfonaat (alisariinpunane): 0,1 g nimetatud reaktiivi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse loo ml-ni.

3. Tsiirkooniumalisariinreaktiiv: 50 ml tsiirkooniumoksikloriidile (reaktiiv 1) lisatakse tilkhaaval segades võrdne mahuosa (50 ml) alisariinilahust (reaktiiv 2). Kui lahuse lõplikul segamisel jääb hägu, tuleb lahust jätta selgima kas paariks tunniks või isegi kogu ööks. Pärast selgimist lahjendatakse kahekordse mahuosa (200 ml) destilleeritud veega. Reaktiiv ei säilu üle 2 nädala. Lahuseid 2 ja 3 säilitatakse jahedas ja pimedas.

4. Kontsentreeritud väävelhape.

5. Ränihappe pulber.
6. Klaashelmed (3 mm läbimõõduga).
7. 5 % naatriumhüdrosiid.
8. 5 n soolhappelahus.
9. 0,1 % alkohoolne fenoolftaleiinilahus.

10. Naatriumfluoriidi põhistandardlahus: 0,2210 g naatriumfluoriidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini. Sellest lahusest valmistatakse töö standardlahus, lahjendades 10 ml 100-ml-ni; 1 ml töölahust sisaldab 0,01 mg fluori. Aparatuur (joon. 4 lk. 68) koosneb 250 ml-lisest destillatsioonikolvist (1), mis on ühendatud jahutiga (3). Kolb suletakse kummikorgiga, mida läbib kolvi



Joon. 4

põhjani ulatuv 6 mm läbimõõduga klaastoru. Toru kaudu juhitakse abikolvist (2) auru. Abikolb, mahuga 1 liiter on samuti suletud korgiga, mida läbib kaks 7 mm läbimõõduga klaastoru: esimene auru andmiseks kolbi 1 ja teine auru ülihulga atmosfääri juhtimiseks (4). Termomeetri destilleeritava vedeliku temperatuuri mõõtmiseks võib asetada läbi kolvi 1 kummikorgi või kolvi külgavas-
se.

Proovi ettevalmistamine määramiseks. Keeduklaasi valatakse 250 ml uuritavat vett ja lisatakse pideval segamisel tilk-

haaval 5 % naatriumhüdroksiidilahust leelise reaktsioonini fenoolftaleiini järgi. Proov aurutatakse kuni 50 - 60 ml-ni, kusjuures sadenevad kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Jahutatakse ja lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud väävelhapet klaasi seintel oleva hägu ja sademe lahustumiseni, tugevat kuumenemist tuleb vältida. Kolbi (1) pannakse lo klaashelmele ja 0,5 g ränihappepulbrit. Kolbi viiakse ülalkirjeldatud meetodil ettevalmistatud proov. Prooviga pestakse ka kolvi seinetele jäänud ränihape, lõpuks pestakse kolvi seinu destilleeritud veega. Kolvi lisatakse ettevaatlikult lo ml kontsentreeritud väävelhapet; et vältida kolvi kuumenemist, jahutatakse teda väljapoolt külma veega ja segatakse pidevalt.

Kolb (1) ühendatakse kolviga 2 ja jahutiga ning alustatakse destilleerimist kuumutades kolbi ettevaatlikult 100°-ni. 5 - 6 minuti pärast suurendatakse kuumust, et minutis destilleeruks üle umbes 30 tilka. Samal ajal kuumutatakse kolbi 2 keemiseni, nii et kolbi ei satuks tunduval hulgal auru enne kui ta temperatuur on tõusnud 135 - 137°-ni. Siis alles suurendatakse kolvi 2 kuumust ja vähendatakse kolvi 1 kuumutamist nii, et kolvi 1 temperatuur ei ületaks 138 - 140° ja destilleerimise kiirus oleks 70 tilka minutis, destilleeritakse 150 ml. Destillaat peab olema neutraalse reaktsiooniga.

M ä ä r a m i n e:

10 ml destillaati viiakse katsutisse ja määratakse fluor kvalitatiivselt. Vastavalt määramise tulemustele võetakse 100 ml või vähem uuritavat vett, täidetakse 100 ml-ni destilleeritud veega, lisatakse 5 ml alisariintsirkooniumlahust, segatakse ja jäetakse värvuse tekkimiseni seisma.

Skaala valmistamine. Tööstandardlahusest valmistatakse värvusetust klaasist silindrites skaala kontsentratsioonini vahedega 0,1 - 0,2 mg/l, lisatakse igasse silindrisse 5 ml hapet ja 5 ml alisariintsirkooniumilahust, segatakse iga kord pärast reaktiivli lisamist. Skaala valmistatakse 0,1 - 14 mg/l fluori piirides, s.t. tööstandardlahus lahjendatakse 100,50 jne. korda. Kuna värvus sõltub temperatuurist, tuleb jälgida,

et enne reaktiivi lisamist standardlahuse ja uuritava vee temperatuuride vahe ei ületaks 2°. Uuritava lahuse värvust võrreldakse standardlahusega Nessleri silindrites 1 tund pärast reaktiivi lisamist.

Fluori sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot n \cdot 1000}{V \cdot W} \text{ mg/l,}$$

kus: a - fluori sisaldus standardskaala lahuses, mille värvus on lähim uuritava vee värvusele mg/l,

n - saadud destillaadi hulk milliliitrites,

V - destilleerimiseks võetud uuritava vee hulk milliliitrites,

W - uurimiseks võetud destillaadi hulk milliliitrites.

22. Jood

A. Mahtanalüütiline meetod.

R e a k t i i v i d:

1. 50 % potas. Kasutatakse keemiliselt puhast potast, mida uuesti puhastatakse: 250 g potast (K_2CO_3) lahustatakse 200 ml destilleeritud vees ja lahus viiakse 500 ml-lisse lahutuslehtrisse. Lisatakse 25 ml puhast etanooli ning loksutatakse kaua ja tugevasti. Pärast kihtide eraldumist lastakse veekiht teise lahutuslehtrisse, lisatakse jälle 25 ml etanooli ja loksutatakse uuesti ning eraldatakse kihid. Seda protseduuri korratakse uute etanooli kogustega vähemalt 5 korda. Puhastatud potasi vesilahus aurutatakse vesivannil portselankausis kuni kristallide eraldumiseni, jahutatakse ja poorsel portselanlehtril eraldatakse sool vedelikust ja viiakse klaaskorgiga purki.

Teim joodisisaldusele: Veidi potast viiakse kaalutud kaussi, kaalutakse ja lisatakse nii palju vett, et saada 50 %-line lahus. Võetakse 1 ml lahust 25-ml-lisse Erlenmeyeri kolbi,

lisatakse tilkhaaval 5 % väävelhappelahust, kuni ei eraldu enam gaasimullikesi (CO_2). Jätakse seisma ja määratakse reaktsioon plaatinanõelaga tilgaproovis metüüloranžpaberil. Kui reaktsioon on happeline, lisatakse vett kuni 5 ml-ni ja 0,5 ml 0,5 n väävelhapet. Edasi lisatakse kolbi veidi pimskivi, 3 tilka broomvett, keedetakse 5 minutit, jahutatakse ja lisatakse 0,2 ml 5 % kaaliumjodiidilahust ja 3 tilka tärkliselahust. Kui ei teki sinist värvust on potas küllalt puhas joodi määramiseks. Kui lahus värvub siniseks, tuleb potast uuesti töödelda etanooliga.

2. Kaaliumjodiidi 5 % lahus. Müügilolev keemiliselt puhas kaaliumjodiid kristallitakse 1 - 2 korda ümber. Võetakse loog ja lahustatakse portselankaussis 70 ml destilleeritud vees. Seejärel aurutatakse vesi kuni kristallide eraldumiseni, jahutatakse ja lisatakse pool mahuosa etanooli. Ümberkristallunud sool eraldatakse vedelikust poorse põhjaga portselanlehtriil ja pestakse 2 - 3 korda etanooliga. Järgnevalt viiakse kristallid portselankaussi, lahustatakse kuumas bidestilleeritud vees ja korratakse veelkord kristallimist. Sool kuivatatakse elektrikuivatuskapis 110° juures ja säilitatakse tumedas klaaskorgiga purgis.

3. Etanool - (puhastatud). Etüülalkoholi destilleeritakse potasiga 2 - 3 korda. Teimimiseks võetakse 25 - 50 ml destilleeritud etanooli, lisatakse 0,1 ml 50 % potasilahust ja aurutatakse portselankaussis vesivannil, jälgides, et piiritus ei keeks. Jääk lahustatakse 5 ml destilleeritud vees, viiakse 25 ml mahuga kolbi, hapustatakse 0,5 n väävelhappelahusega hapu reaktsioonini (metüüloranžpaberi proov plaatinanõelaga) lisatakse veel 0,5 ml 0,5 n väävelhapet, veidi pimskivi, 3 tilka broomvett. Keedetakse 5 minutit, jahutatakse, lisatakse 0,2 ml 5 % kaaliumjodiidilahust ja 3 tilka 0,5 % tärkliselahust. Kui tekib sinine värvus, tuleb etanooli veelkord destilleerida.

4. Värskest valmistatud broomvesi. Puhas broom pestakse veega ja hoitakse lahutuslehttris suletud anumal. Enne tarvitamist viiakse mõni tilk broomi teise lahutuslehtrisse, kuhu

eelnevalt valatakse 10 - 15 ml bidestilleeritud vett. Esimese lahutuslehtri toru otsa jäänud broomitilk raputatakse teise letrisse. Esimene lahutuslehter asetatakse tagasi klaaskorgiga suletud anumasse, teises lahutusletris valmistatakse leetri pideval keerutamisel broomvesi. Peale küllastumist järgijäänud broom lastakse esimesse letrisse, broomiga küllastatud vett kasutatakse tööpäeva vältel. Kõik manipulatsioonid broomiga teostatakse tõmbekapi all.

5. Destilleeritud vesi puhastatakse joodist kahekordsel destilleerimisel 5 ml 0,1 n kaaliumpermanganaadi ja mõne tera (noaotsaga) potasi manulusel. Destilleerimiseks kasutatakse klaasist normaallihviga aparatuuri.

6. Pimsskivi pulber. Pimsskivi puhtust kontrollitakse lisades pimsskivile 5 ml bidestilleeritud vett ja teostades proovis kõik joodimääramiseks vajalikud protseduurid. Kui peale kaaliumjodiidi ja tärklise lisamist ilmub sinine värvus, tuleb pimsskivi pesta soolhappega (1: 10) ja kuuma veega, kuivatada, hõõgutada muhvelahjus ja uuesti kontrollida joodi puudumisele. Kui joodi pole, ei teki sinist värvust.

7. 0,001 n tiosulfaadi lahus. Valmistatakse vahetult enne tiitrimist lahjendades 0,1 n kontrollitud tiitriga lahuses värskeltkeedetud destilleeritud veega.

8. 0,5 n väävelhape.

9. 0,5 % värskeltvalmistatud tärklislahus. Valmistatakse tärklise lahustamisel lühiajalise kuumutamisega.

10. 5 % joodivaba potasilahus.

Kõikide reaktiivide puhtuse kontrollimiseks tuleb teostada pimekatse.

M ä ä r a m i n e.

1 - 3 l seisemiselt selitatud ning sademelt sifoneeritud uuritavat vett viiakse Erlenmeyeri kolbi, leelistatakse potasi leelise reaktsioonini (fencolftaleiinindikaator). Ühtlase keemise soodustamiseks viiakse kolbi pikk toru; vesi aurutatakse kokku umbes 100 ml-ni, viiakse portselankaussi ja aurutatakse kuivaks. Orgaanilise aine kõrvaldamiseks hõõgutatakse

kaussi aurutusjäägiga muhvelahjus 400° juures 3 - 5 minuti vältel, jahutatakse, niisutatakse 2 - 3 tilga veega, kuivatatakse vesivannil ja hõõgutatakse uuesti muhvelahjus. Peale hõõgutamist lahustatakse jääk 5 - 10 ml destilleeritud vees, filtritakse läbi väikese tuhavaba filtri, mis eelnevalt on pestud 5 % potasilahusega ja seejärel joodivaba destilleeritud veega, Sadet filtril pestakse paar korda destilleeritud veega, kogudes nii pesuveed kui ka filtraat portselankaussi ja aurutatakse uuesti kuivaks. Kui filtraat on värviline pole jääki küllaldaselt hõõgutatud ja hõõgutamist tuleb veel korrata. Järgnevalt ekstraheeritakse jäägist jodiid etanooliga, selleks lisatakse jahtunud jäägile 2 tilka vett ja hõõrutakse klaaspulgaga, mille ots on kuulitaoliselt laienenud või väikese nuiaga kuni ühtlase pasta tekkimiseni. Kui pastat ei teki, lisatakse jäägile 1 - 2 tilka küllastatud potasilahust. Saadud pastat hõõrutakse hoolikalt 3 - 5 ml etanooliga, jäetakse settima ja etanool valatakse 50 ml-lisse Erlenmeyeri kolbi. Ekstraheerimist piiritusega korratakse 5 - 6 korda. Kui korduval ekstraheerimisel pastat ei teki, lisatakse jäägile uuesti 1 - 2 tilka potast. Ekstraheerimise lõpul piirituseekstrakt leelistatakse 1 - 2 tilga potasiga, viiakse plaattina- või portselantiiglissee ja aurutatakse vesivannil jälgides, et lahus ei kee. Peale piirituse täielikku aurumist jääb jodiidikirme, mis sisaldab kogu uuritavast veeproovist eraldunud jodi. Kirme lahustatakse 5 ml destilleeritud vees, lisatakse alguse 3 ml, hiljem 2 korda à 1 ml destilleeritud vett ja lahus viiakse 25 ml mahuga kolbi. Lahus hapustatakse 0,5 ml 0,5 n väävelhappega, kontrollitakse plaatinanõela ja metüül-oranžpaberi abil reaktsiooni. Vajaduse korral lisatakse veel väävelhapet. Kui lahus on happeline, lisatakse veel 0,5 ml 0,5 n väävelhapet, veidi pimsskivipulbrit ja 3 tilka värskelt-valmistatud broomvett. Kolb asetatakse kaldasendis hästi kuumale liivavannile, kuumutatakse keemiseni ja keedetakse 5 minutit, arvestades keemise algusest. Seejärel lahus jahutatakse, asetades kolb külma vette.

Jahtunud lahusele lisatakse iga 2 ml vedeliku kohta 0,1 ml 5 % kaaliumjodiidilahust ja 3 tilka 0,5% tärkliselahust. Eral-

dunud jood tiitritakse aeglaselt kuni täieliku valastumiseni. 1 ml 0,001 n tiosulfaadilahusega mikrobüretist. 1 ml 0,001 n tiosulfaadilahust vastab 21,15 γ joodile. Joodi sisaldus gamades 1 l kohta (X) arvutatakse järgnevast valemist:

$$X = \frac{a \cdot 21,15 \cdot K \cdot 1000}{V} \gamma ,$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud 0,001 n tiosulfaadilahus milliliitrites,

K - tiosulfaadilahuse faktor,

V - uurimiseks võetud vee hulk milliliitrites

Kui vee joodisisaldus on alla 1 γ /l, võetakse määramiseks vähemalt 3 l vett.

B. Joodi määramine destilleerimise ja sellele järgneva kolorimetreerimise abil.

Joodi destilleeritakse 250 ml lahutuslehtri ja vertikaalse jahutiga varustatud klaasaparaadis. Määramiseks on vajalik hästireguleeritav 30°-ni kuumenev vesivann, mille temperatuuri kõikumised ei tohi ületada 0,5°.

Destilleeritud vesi ei tohi sisaldada üle 0,5 μ g joodi 1 liitris. Vajaduse korral tuleb vett uuesti naatriumhüdrosiidiga manulusel destilleerida. Kõik reaktiivid peavad olema teinud joodisisalduse suhtes. Joodi kogusumma pimekatses ei tohi ületada 0,1 μ g.

R e a k t i i v i d :

1. Naatriumhüdrosiidilahus (5 g loo ml destilleeritud vees).
2. Joodi standardlahus: 1,31 g kuiva kaesiumjodiidi lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 1 liitriini, säilitatakse pimedas ja jahedas. 1 ml lahust sisaldab 1 μ g joodi.
3. Fosforhappelahus: 40 g fosforhapet lahustatakse 60 ml destilleeritud vees. Joodi jälgede eraldamiseks keedetakse vajaduse korral mõne tunni vältel lahtises anumal lisades aeg-ajalt destilleeritud vett mahu säilitamiseks.
4. Kroomhape: 5 g CrO₃ lahustatakse 95 ml destilleeritud vees.

5. Vesinikülihapest: 3 % vesinikülihapest lahjendatakse destilleeritud veega.

6. Arseenishapest: 7,4 g umbes 0,15 n arseenishapest lahustatakse 50 ml 2 n naatriumhüdrosiidis ja täidetakse destilleeritud veega liitrini, vajaduse korral filtritakse. Kui vaja, eemaldatakse joodi jäljed ümberkristallimisel kuumast 0,5 n. väävelhappe lahusest, lisades 100 ml lahustit 5 g As_2O_3 kohta.

7. Tseerium(III)sulfaat: 53 g 0,1 n tseeriumsulfaadi lahustatakse 150 ml kontsentreeritud väävelhappe ja 500 ml destilleeritud vee segus ja täidetakse destilleeritud veega 1 liitrini.

8. Kontsentreeritud väävelhape.

Tseeriumsulfaadi ja arseenishappelahused hoitakse paar tundi enne määramist vesivannil püsivalt 30° juures. 100 ml uuritavat vett viiakse 250 ml destilleerimiskolbi, lisatakse 30 ml kontsentreeritud väävelhapest, 1 ml kroomhapest ja mõni klaashelmes. Kuumutatakse keemiseni ja aurutatakse kuni valgete väävelhappeaurude ilmumiseni 220 - 240° juures. Seejärel lõpetatakse kuumutamine. Jahtumisel lisatakse ettevaatlikult 25 ml destilleeritud vett ja ühendatakse jahuti ning lahutuslehtiga. Jahuti ots asetatakse keeduklaasi, mis sisaldab 1 - 2 ml 5 % naatriumhüdrosiidilahust ja 0,5 ml 0,15 n arseenishappelahust ja küllaldaselt destilleeritud vett, et katta jahuti ots. Läbi lahutuslehtri lisatakse järgimööda 1 ml fosforhappelahust, 3 ml 0,15 n arseenishappelahust ja 1 ml 1,5 % vesinikülihapest. Destilleeritakse kiirusega 5 ml minutis, asetades lahutuslehter nii, et kolbi tuleks ühtlane hulk destilleeritud vett, seejuures peab püsima destilleerimise temperatuur umbes 140° piirides. Kogutakse ligemale 50 ml destillaati, täidetakse ta destilleeritud veega täpselt 50 ml-ni, segatakse hästi. 4 ml destillaati viiakse kuiva, puhta katsutiga umbes 10 minutiks vesivannile, et tasakaalustada temperatuuri. Hiljem lisatakse 0,5 ml arseenishapest ja 0,5 ml tseerium(III)sulfaati ja segatakse hästi. Destilleeri-

tud veega määratakse kolorimeetri loo %-line valguseläbilaskvus (soovitav spektrofotomeeter lainepikkusega 420 m μ või filterfotomeeter violetse filtriga, mille maksimaalne valguseläbilaskvus on lainepikkusel 420m μ). Lahus viiakse kolorimeetrilisse küvetti ja täpselt viie minuti pärast määratakse.

Valmistatakse standardskaala joodisisaldusega 1,5 kuni 60 mg l liitris, standardlahused destilleeritakse ja nendega toimitakse täpselt samuti nagu uuritava veega. Joonistatakse graafik (köver), märkides abstsissil kontsentratsioonid ja ordinaadil optilised tihedused. Kövera järgi leitakse joodi kontsentratsioon, kui uurimiseks võeti loo ml uuritavat vett. Määramisel on eriti oluline, et uuritava vee ja standardlahuse määramisel kasutatakse absoluutselt ühesuguseid tingimusi.

23. Väävelvesinik.

Väävelvesinikku ja teisi väävlishappeühendeid leidub lahuste veekogude vees võrdlemisi harva ja need ühendid tekivad enamasti biokeemiliste taandusprotsesside tulemusena. Veelgi harvemad on veekogu reostumisjuhud väävelvesinikku sisaldavate reovetega.

Kvalitatiivne määramine.

Väävelvesinik on kergesti tuntav lõhna järgi, mida tunneb iga keemik. Lõhn määratakse kohapeal nagu kirjeldatud peatükis "Lõhn". Kuna väävelvesiniku lõhna võivad varjata teised looduslikele veekogudele omased lõhnad, siis on soovitav väävelvesinik määrata pliipaberiga. Pudel täidetakse uuritava veega 3/4 mahust. Korgi vahele kinnitatakse pliipabeririba. Kui paber paari tunni jooksul tumeneb, on vees vaba väävelvesinikku. Kui sama protseduuri korrata hapustatud veega, näitab pliipaberi tumenemine seotud väävelvesiniku olemasolu. Pliipaberi valmistamine: keskmise tihedusega filterpaber niisutatakse 5 % pliiatsetaadi lahusega, mis eelnevalt on hapustatud äädikhappega, kuivanud paberist lõigatakse ribad.

Kvantitatiivne jodomeetriline määramine.

R e a k t i i v i d:

1. 0,02 n joodi lahus kaaliumjodiidis, valmistatakse vastavast 0,1 n lahusest.
2. 0,02 n kaaliumjodaadilahus valmistatakse 0,1 n lahusest
3. Keemiliselt puhas kaaliumjodiid.
4. 0,01 n naatriumtiosulfaadilahus.
5. 0,5 % tärklislahus.
6. Väävelhappelahus 1:3 (mahu)

M ä ä r a m i n e:

Uuritav vesi valatakse mõõtkolvi põhja ulatuva klaastoru abil, mis on ühendatud batomeetri kraaniga või mõne teise seadeldisega, millega proov võeti, 250 ml-lisse mõõtkolbi. Kolb täidetakse eelnevalt süsihappegaasiga ja lisatakse siis 0,75 ml 1:3 väävelhapet ja 10 ml (või vajaduse korral rohkem) 0,02 n joodilahust kaaliumjodiidis või 10 ml 0,02 n kaaliumjodaati (KJO_3) ja 0,5 g kaaliumjodiidi. Täitnud kolvi uuritava veega märgini, viiakse kogu vedelik üle Erlenmeyeri kolbi ja tiitritakse joodi ülihulk 0,01 n tiosulfaadilahusega tärglise manulusel. Eraldi määratakse 10 ml joodilahuse (või kaaliumjodaadilahuse) ja tiosulfaadi suhe, kasutades ülaltoodud reaktiive samades kogustes ja lisades 200 ml destilleeritud vett.

Väävelvesiniku sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,17 \cdot 1000}{V - n} \quad \text{mg/l}$$

kus: a - 10 ml 0,02 n joodilahusele kulunud tiosulfaadilahuse hulk milliliitrites,

b - joodi ülihulga tiitrimiseks kulunud tiosulfaadilahuse hulk milliliitrites,

K - 0,01 n tiosulfaadilahuse faktor,

V - kolvi maht milliliitrites,

n - kolbi lisatud reaktiivide kogumaht milliliitrites.

Ümberarvutamiseks mahuühikuteks (ml/l) tuleb väävelvesiniku sisaldus mg/l jagada 1,54-ga.

24. Vaba süsihappegaas.

Süsihappegaasi määramine tuleb teostada kohapeal, juhul kui see pole võimalik, tuleb pudel veega täita korgini ja kiiresti transportida laboratooriumi.

R e a k t i i v i d :

1. 0,02 n soodalahus: keemiliselt puhas naatriumkarbonaat kuivatatakse 1 tunni vältel 270 - 300° juures. Kuivatatud soodast kaalutakse täpselt 2,1199 g ja lahustatakse 1 liitris värskeltkeedetud (CO₂-vaba) destilleeritud vees. Suurte süsihappegaasi koguste määramiseks kasutatakse 0,05 n lahust. Selleks võetakse 5,2996 g ülalnimetatud kuiva soodat 1 l vee kohta.

2. 0,1 % fenoolftaleiinilahus: valmistatakse 0,10 g fenoolftaleiini lahustamisel 100 ml etanoolis (96°).

3. Seignette'i soola lahus: 50 g KNaC₄H₄O₆ lahustatakse destilleeritud vees ja täidetakse 100 ml-ni.

4. Mineraalne põhistandardlahus valmistatakse 10 g CoCl₂ · 6H₂O ja 10 g CuSO₄ · 5H₂O lahustamisel 1 l-lises mõõtkolvis, lisatakse 10 ml soolhapet (erikaal 1,19) ja täidetakse märgini. Töölahus valmistatakse põhistandardlahuse kümnekordsel lahjendamisel destilleeritud veega.

M ä ä r a m i n e .

Kaht 200 ml-list mõõtkolbi loputatakse uuritava veega. Ühte kolbi viiakse ettevaatlikult sifoonega (sifooni ots ulatub kolvi põhja) 200 ml uuritavat vett. Sinna lisatakse 2 ml fenoolftaleiinilahust, suletakse kolb korgiga ja segatakse ettevaatlikult, keerates kolbi ilma loksutamata. Kui kolvi sisu värvub roosaks, märgitakse, et süsihappegaasi vees ei ole. Kui vesi ei värvu roosaks, võetakse teise kolbi 200 ml mineraalset standardlahust ja täidetakse sifooni abil märgini. Seejärel titritakse ettevaatlikult pidevalt

segades esimese kolvi sisu soodalahusega. Tiitrimine loetakse lõpetatuks, kui vee värvus kolvis püsib 5 minuti jooksul samasugune nagu standardlahusel. Määramist korratakse, valades korruga büretist peaaegu kogu vajalik soodahulk, (mis eelneval korral kulus) ja siis tiitritakse ettevaatlikult standardlahuse värvuseni.

Vaba süsihappegaasi sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = 4,4 n \text{ mg/l,}$$

kus: n - 200 ml uuritava vee tiitrimiseks kulunud täpselt 0,02 n soodalahuse hulk milliliitrites.

Kui vesi sisaldab vähem kui 10 mg/l süsihappegaasi, tuleb kasutada 0,01 ml-liste jaotustega büretti; kui vees on palju süsihappegaasi tuleb tiitrimiseks kasutada 0,05 n soodalahust. Kui sooda lisamisel lahus muutub häguseks (suur kaardus või tunduv raua sisaldus) lisatakse uuritavale veele enne tiitrimist Seignette'i soola lahust. Vee kõrge mineralisatsiooni (üle 1 g/l) ja tunduva värvuse korral ei ole määramine täpne.

25. Agressiivne süsihappegaas.

R e a k t i i v i d j a a p a r a t u u r:

1. Kaltsiumkarbonaat: valmistatakse 1 n soodalahus (53 g keemiliselt puhast soodat, lahustatakse 1 l vees) ja 1 n kaltsiumkloriidilahus (111 g keemiliselt puhast $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 1 l vees). Lahused filtritakse. Seejärel valatakse pideval segamisel 9 mahuosa soodalahust 10 mahuosale kaltsiumkloriidile. Segatakse sujuvalt (ringikujuliste liigutustega) loksutades. Pärast soodalahuse lõplikku lisamist segatakse veel umbes 1 minut. Segu hoitakse 3 ööpäeva 25° juures. Selge lahus valatakse pealt sifooniga, sade viiakse Büchneri lehtrele, filtritakse vaakuumi abil ja pestakse destilleeritud veega, kuni pesuvesi ei anna reaktsiooni Cl^- -ioonile (10% AgNO_3 lisamisel ei teki hägu). Pestud sade kuivatatakse 105 - 110° juures. Õigesti valmistatud kaltsiumkarbonaat peab peale kuivamist kergesti murenema.

2. 0,1 n soolhape.
3. 0,05 % metüüloranž-indikaatorilahus.
4. 300 ml klaaskorgiga pudelid.
5. Lehter vaakumfiltrimiseks.
6. Loksutusaparaat, mis pöörleb ümber oma horisontaal-
telje (Schüttelapparat).

M ä ä r a m i n e:

Uuritavas vees määratakse leelisuus metüüloranžindikaatori abil nagu kirjeldatud peatükis "Leelisuus". Agressiivse süsihappegaasi määramiseks loputatakse 300 ml-list kolbi uuritava veega ja täidetakse uuritava veega sifooni abil korgini, lastes osa vett ülevoolata. Järgnevalt puistatakse kolbi 3 g kaltsiumkarbonaati, suletakse kolb tihedalt korgiga ja loksutatakse aparaadis 2 tunni vältel, et kaltsiumkarbonaadi osakesed oleksid pidevalt hõljuvas olekus. Segamise lõpul lastakse proov settida, valatakse vedelik sifoonega sademelt, filtritakse, kogutakse loo ml filtraati Erlenmeyeri kolbi ja tiitritakse 0,1 n soolhappelahu sega metüüloranži manulusel. Saadud leelisusest lahutatakse alglahuse leelisuus (vt. eespool) ja korrutades saadud vahet 22-ga, saadakse aggressiivse süsihappegaasi sisaldus mg/l.

АКАДЕМИЯ МЕДИЦИНСКИХ НАУК СССР

ВОСТОЧНЫЙ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И КЛИНИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЫ АМН СССР

Лаборатория токсикологии и
профгигиены.

МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА ВОДЫ

Составил: кандидат биологических
наук И. А. Велдре

Таллин, 1965

Изучение санитарного состояния водоемов и контроль за качеством воды в них становится все более актуальной задачей; методика работ становится более сложной и дифференцированной.

Оценка данных санитарных контрольных анализов качества воды, а тем более обработка материалов систематических наблюдений могут быть полноценно проведены только при том условии, если будут использованы общепринятые стандартные методы.

Настоящая инструкция является первой частью методики физико-химического анализа воды /питьевой, открытых водоемов, морской и сточной/ составляемой Эстонским институтом экспериментальной и клинической медицины АМН СССР.

В этой части инструкции даются методы определения основных физико-химических показателей воды водоема необходимых для санитарно-гигиенической оценки его в качестве источника питьевого снабжения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
I ОТБОР И КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ ВОДЫ, ИХ АНАЛИЗ	81
II ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ	86
1. Температура	86
2. Муть	86
3. Осадок	86
4. Прозрачность	87
5. Взвешенные в воде вещества	87
6. Цветность	89
7. Запах	91
8. Вкус	94
III ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ	95
1. Активная реакция /рН/	95
2. Активный хлор	99
3. Азот аммонийный	102
4. Азот нитритов	108
5. Азот нитратов	111
6. Окисляемость	116
7. Растворенный кислород	123
8. Биохимическое потребление кислорода /БПК/	128
9. Нефть	132
10. Фенолы	134
11. Щелочность	139
12. Жесткость	142
13. Сухой остаток	146
14. Кальций	148
15. Магний	150

	стр.
16. Калий и натрий	150
17. Железо	153
18. Хлор-ион	156
19. Сульфат-ион	161
20. Фосфаты	164
21. Фтор	167
22. Иод	172
23. Сероводород	180
24. Углекислота свободная	182
25. Углекислота агрессивная	184

1. ОТБОР И КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ ВОДЫ, ИХ АНАЛИЗ

Пробы из открытого водоема забираются в месте предполагаемого забора воды как с поверхности /0,3 м от водного зеркала/, так и с той глубины, которая намечается для будущего водозабора; а при существующем водозаборе - непосредственно после насосов, связанных с водозабором. Для установления качества воды источника должен быть выполнен анализ проб воды по всем сезонам года с отбором проб в каждый сезон не менее 3 раз. Для озер и водохранилищ производятся дополнительные анализы проб, взятых после длительного и сильного волнения воды, а для устьев рек, впадающих в море, анализы воды осуществляются во время наибольшего нагона воды с моря.

При изучении водохранилищ, озер, глубина которых может превышать десятки метров, необходимо изучать не только поверхностные слои воды, но и более глубокие, значительно отличающиеся от поверхностных по своему составу, физическим свойствам и микронаселению.

Для взятия глубинных проб применяются батометры различного типа. Наиболее распространенным и отвечающим поставленным целям является батометр Рутнера и его различные модификации.

Более простыми являются приборы, предназначенные для выемки в основном поверхностных проб.

Для выемки проб малого объема применяют прибор /см.рис.1, стр.2 / представляющий собой разборную свинчивающуюся штан-

гу длиной 1,5 м. На юнце штанги укреплен диск, на который ставится и закрепляется бутылка при помощи кольца, насаженного на штангу подвижной муфтой. Прибор удобен для взятия проб воды для бактериологического исследования и выемки проб для определения растворенного кислорода в склянке емкостью 100-150 мл. Прибор в разобранном виде отличается малым весом /0,3-0,4 кг/ и компактностью, так как свинчивающиеся части штанги имеют длину 25 см и нижний диск прикреплен на шарнире.

Для выемки проб большого объема служит прибор /рис. 2/, отличающийся от первого размерами диска и наличием трех колец, подвижно укрепленных на штанге. Кольца имеют разный диаметр, что дает возможность употреблять для выемки проб бутылки любого размера. Штанга отличается большей длиной как общей /2 м/, так и составных частей /0,5 м/. Кроме того, в приборе имеется груз, привинчивающийся к нижнему концу штанги, и кольцо, ввинчиваемое в верхнюю часть прибора. Благодаря этим приспособлениям имеется возможность брать пробы с глубины. Для этого в нижнюю часть прибора ввинчивается груз; к кольцу, прикрепленному сверху прибора, привязывают шнур нужной длины. Перед погружением прибора закрывают бутылку пробкой, привязанной на шнуре. По достижении намеченной глубины пробку выдергивают из горлышка и держат на заданной глубине прибор до прекращения появления пузырей на поверхности воды. Прибор дает возможность брать пробы с лодки, катера, парохода, моста, плотины.

Качество материала допускает стерилизацию прибора или его отдельных частей в тех случаях, когда это необходимо.

Вода для химического исследования отбирается в склянки, чисто вымытые /без мыла/, а затем сполоснутые несколько раз дистиллированной водой. Перед наполнением склянки 2-3 раза промывают

исследуемой водой. Для взятия проб воды рекомендуются склянки, с притертыми пробками. В случае их отсутствия употребляются склянки с резиновыми или корковыми пробками с прокладкой из пергаментной бумаги.

Для полного химического анализа берется проба воды в бутылку емкостью 5 л из хорошего химически устойчивого стекла; для краткого анализа - емкостью 2 л.

Бутылки с пробками воды наполняют до самого верха, затыкают стеклянными пробками с выдавливанием излишка воды, чтобы под пробкой совсем не оставалось пузырьков воздуха; при корковых и резиновых пробках между уровнем воды в склянках и пробками должно оставаться небольшое воздушное пространство; зимой воздушное пространство оставляют и при стеклянных пробках.

Пробы для определения кислорода берут обычно в склянки с притертой пробкой емкостью приблизительно 150 мм. Для взятия пробы с поверхности водоема кислородную склянку соединяют с литровой бутылкой. К каждой склянке прилаживают резиновые пробки с двумя отверстиями, через которые пропускают две стеклянные трубки, одна из которых доходит до дна, а другая кончается под пробкой. Короткую трубку кислородной склянки соединяют с длинной трубкой литровой бутылки. Кислородную склянку погружают в воду, а из литровой бутылки через наружную трубку производят отсасывание. При взятии пробы с глубины оба сосуда располагают таким образом, чтобы наружная трубка литровой бутылки приходилась выше внутренней трубки кислородной склянки. Прибор, закрепленный в подходящей арматуре с достаточным грузом опускают на желаемую глубину. Набирающаяся во время опускания вода, бла-

годаря разнице давления парельется в литровую бутылку. Прибор под-
нимают, когда на поверхности перестанут выхс ить пузырьи воздуха.

В извлеченной кислородной склянке просверленные резиновые
пробки заменяют притертыми стеклянными пробками, следя за тем,
чтобы в пробу не попали пузырьки воздуха.

Пробы для бактериологических анализов отбираются в объеме
0,4-0,5 л в тщательно вымытую, стерильную посуду. При исследо-
вании водоемов рекомендуется использовать специальные приборы
для отбора глубинных проб описанные на стр. 2. При отборе про-
бы стерильная пробка вынимается /не удаляя бумажного колпачка/
только перед самым отбором воды и закрывается тотчас по окон-
чании отбора пробы. При взятии проб приборами излишняя часть
воды, заполняющая горлышко и узкую часть склянки, сбрасывается,
после чего склянка закрывается запасной стерильной пробкой.

Бактериологический анализ должен быть произведен не позднее
чем через 2 часа после отбора пробы. Допускается хранение про-
бы в течение 5 часов при температуре их в пределах 1-5°.

Чем скорее взяту пробку воды анализируют, тем достовернее
получаемые аналитические данные. Изменения химического состава
воды при стоянии проб могут быть значительными. Низкая темпера-
тура задерживает изменения химического состава. Допускается сле-
дующие наибольшие сроки до начала анализа при условии хранения
в леднике: вода незагрязненная - 72 часа, вода слабо загрязнен-
ная - 48 часов.

ПРИМЕЧАНИЕ: На месте необходимо написать на бутылке номер
пробы и привязать к горлышку бутылки этикетку
с указанием наименования водоемисточника, точки
взятия пробы, даты и фамилию выемщика пробы.

Консервация проб воды.

При необходимости хранения воды более суток применяются различные способы ее консервирования для стабилизации химического состава. Для определения аммиака и окисляемости добавляют 2 мл 25% серной кислоты на 1 л воды.

Для определения взвешенных веществ, азотной и азотистой кислот прибавляют 2 мл хлороформа на 1 л воды. После прибавления хлороформа воду следует хорошо взболтать. Для стабилизации форм минерального азота больший эффект по сравнению с органическими консервантами дает прибавление окиси ртути в количестве 0,1 г на 1 л.

Анализ проб воды проводится в следующем объеме: температура воды, запах - качество и в баллах; прозрачность /по шрифту/; цветность в градусах /по платиново-кобальтовой шкале/; муть и осадок описательно с указанием их характера; взвешенные вещества в мг-литрах /определяются при прозрачности менее 10 см/; активная реакция /рН/; щелочность в мг-экв на 1 л; жесткость общая в мг-экв. на 1 л; жесткость карбонатная в мг-экв на 1 л; сухой остаток в мг на 1 л; кальций / Ca^{2+} /; магний / Mg^{2+} /; железо общее / Fe /; железо окисное / Fe^{3+} /, хлориды / Cl^- /; аммонийные соли / NH_4^+ /; сульфаты / SO_4^{2-} /; нитриты / NO_2^- /, нитраты / NO_3^- / в мг-ах на 1 л, окисляемость в мг-ах, кислорода на 1 л, сероводород / H_2S / (определяется при явном ощущении запаха) в мг на 1 л воды.

Для открытых водоемов дополнительно: биохимическая потребность кислорода за 5 суток /БПК₅/ в мг на 1 л и растворенный кислород в мг-ах на 1 л.

П. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

1. Температура.

Для определения температуры поверхностных слоев воды рекомендуется применять термометр в защитной металлической оправе. Термометр опускают в воду, так чтобы нижняя часть его, защищенная металлической оболочкой, находилась на глубине 20 см. Через 10 минут вынимают термометр из воды и отсчитывают температуру с точностью до $0,1^{\circ}$. Измерение температуры глубоких слоев воды может быть выполнено при помощи термометра, вставленного внутрь батометра. При этом необходимо выдерживать батометр на заданной глубине 10 минут и быстро производить отсчет температуры по извлечению батометра на поверхность.

2. Муть.

Наличие в воде твердой фазы в различной степени дисперсности обуславливает муть воды. При очень высокой степени дисперсности взвесей вода опалесцирует. Муть воды определяют в пробирке, куда на высоту 10 см. наливают хорошо взболтанную в бутылке испытуемую воду.

Для обозначения присутствия мути и приближенного определения ее количества пользуются следующими обозначениями: мути нет, опалесценция, слабая муть; заметная муть, сильная муть.

3. Осадок.

Выпадение осадка в воде обуславливается оседанием имевшейся в исходной воде взвеси или в некоторых случаях химическими реакциями при хранении пробы воды - осадением карбоната каль-

ция, гидратов окиси железа, марганца и др. Дается описание величины осадка в бутылки с исследуемой пробой и его качественная характеристика. При характеристике осадка пользуются следующими обозначениями: а/ осадка нет; б/ незначительный осадок; в/ большой осадок. При очень большом количестве осадка указывают величину слоя осадка в отношении общего объема пробы. Указывают свойства осадка /хлопьевидный, илистый, песчаный и пр./ и его цвет:

4. Прозрачность

Определение по шрифту. Прозрачность воды зависит от находящихся в ней взвешенных веществ. Простым и наиболее распространенным методом является определение прозрачности путем чтения стандартного шрифта с помощью цилиндра с отъемным плоским, хорошо отшлифованным дном. Дно удерживается через резиновую прокладку металлическими застёжками. Перед определением бутылку с водой сильно взбалтывают. В тех случаях, когда взбалтывание не произведено, отмечают, что вода отстаивалась в течение определенного срока. Воду наливают в цилиндр, затем подкладывают под цилиндр шрифт на расстоянии 4 см от дна и, меняя высоту столба воды, отмечают ту высоту, при которой чтение шрифта еще возможно. Прозрачность выражается в сантиметрах с точностью до 0,5 см. Определение следует производить в хорошо освещенной комнате, но не на прямом солнечном свете. Определение прозрачности по шрифту дает приближенное представление о количестве находящихся в воде взвесей.

5. Взвешенные в воде вещества

В качестве стандартного метода при анализе питьевой воды и источников водоснабжения принят способ фильтрации через тигель Гуча. При малом содержании взвесей хорошие результаты дает способ

Фильтрации через мембранные фильтры, имеющие большую фильтрующую поверхность и определенный диаметр пор.

А. Определение путем фильтрации через тигель Гуча

После фильтрации воды через тигель Гуча тигель со слоем асбеста высушивают в термостате при 105° до постоянного веса. Затем фильтруют через тигель 1 л исследуемой воды /при большой мутности фильтруют меньший объем воды/, - высушивают до постоянного веса при 105° с охлаждением в эксикаторе. Разница в весе дает количество взвешенных в воде веществ, выражаемое в миллиграммах на 1 л.

Б. Определение при помощи мембранных фильтров.

Определение содержания взвешенных веществ удобно производить путем фильтрации определенного объема воды через мембранные фильтры, используя для этого аппарат Гольдмана со стеклянной воронкой, применяемый для бактериологического анализа. Фильтры следует применять планктонные № 4 со средним диаметром пор $0,4 \mu$.

Подготовка фильтров. Фильтры протирают ватой и помещают в стакан с дистиллированной водой, нагревают и кипятят 15 минут, выливают воду, снова наливают 50 мл дистиллированной воды и кипятят повторно. Влажный фильтр помещают в стеклянный бокс, предварительно доведенный до постоянного веса, слегка подсушивают на воздухе, помещают в сушильный шкаф с температурой $100-105^{\circ}$ и доводят до постоянного веса, для чего требуется 2-3 часа. При хранении в эксикаторе высушенные фильтры сохраняют постоянный вес до 3 недель.

Определение. Фильтр закладывают в насадку и фильтруют при разрежении отмеренный объем воды /при содержании взвеси 1-10 мг/л берут 500-1000 мл воды/. Для разрежения удобно исполь-

звать ручной масляный насос Комовского с 10-литровой бутылкой в качестве буфера, применяя для учета разряжения ртутный манометр простейшего устройства. В зависимости от качества воды фильтрации, обычно занимающая 1-2 часа, иногда затягивается до 10 часов.

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

По окончании фильтрации осторожно вынимают фильтр из насадки, помещают в бюкс и высушивают до постоянного веса при 100-105°С

Содержание взвешенных веществ /х/ высчитывают по формуле:

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

где: В - вес фильтра с осадком в миллиграммах;

А - вес фильтра до работы в миллиграммах;

V - количество миллилитров испытуемой воды, взятое для определения.

6. Цветность

Определение цветности по жидкой шкале: Количественно цветность измеряется путем сравнения с растворами, имитирующими цветность воды. В качестве стандартного раствора применяется платиново-кобальтовая шкала или шкала, имитирующая цветность, без платины. **Приготовление шкалы без платины.** Смешением растворов сернокислого кобальта и хромовокислого калия можно приготовить стойкую шкалу, хорошо имитирующую окраску, вызываемую содержанием гуминовых соединений.

Приготовление растворов: 1/ навеску в 0,25 г двуххромово-кислого калия ($K_2Cr_2O_7$) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 мл крепкой серной кислоты с удельным весом 1,84 и доводят об'ем дистиллированной водой до 1 л; 2/ навеску в 5 г сернокислого кобальта ($Co SO_4 \cdot 7H_2O$) растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 0,5 мл крепкой серной кислоты и доводят об'ем дистиллированной водой до 500 мл; 3/ берут 5 мл серной кислоты с удельным весом 1,84 и доводят об'ем дистиллированной водой до 500 мл.

Указанные растворы смешивают в следующей пропорции: 350 мл раствора двуххромово-кислого калия, 200 мл раствора сернокислого кобальта и 450 мл раствора серной кислоты. Окраска полученного раствора соответствует 500° цветности. Приготовленный раствор служит основным для приготовления шкалы цветности и может храниться в темном месте весьма длительный срок. Шкалу готовят из описанного стандартного раствора в цилиндрах Несслера об'емом 100 мл, используя различное количество раствора /табл. I/ и доводя его до 100 мл раствором серной кислоты /3/.

Таблица I

ШКАЛА ЦВЕТНОСТИ

Количество стандартного раствора, мл :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
Градусы цветности :	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80

Цилиндры должны быть изготовлены из бесцветного стекла, одинакового диаметра и высоты. Шкала хранится в темноте, при этом цилиндры должны быть закрыты, пробками. Через 2-3 месяца требуется возобновление шкалы из основного раствора.

О п р е д е л е н и е : В цилиндр, однотипный с теми, из которых приготовлена шкала, наливает 100 мл испытуемой воды и подыскивают место в шкале, производя просмотр сверху на белом фоне. Выражается цветность в градусах шкалы. Цветность от 1° до 50° выражается с точностью до 1°, от 51° до 100° - с точностью до 5°, от 101° до 250° - с точностью до 10°, от 251° до 500° - с точностью до 20°.

Мутная вода перед определением должна быть отцентрифугирована или отфильтрована. Если испытуемая вода имеет цветность выше 80°, для определения цветности берут меньше 100 мл воды и добавляют дистиллированной водой до 100 мл, в этом случае при выражении величины цветности в градусах вводят поправку на разбавление.

7. Запах.

Запах является одним из важнейших показателей при оценке качества хозяйственно-питьевой воды. Определение запаха является весьма чувствительным тестом на присутствие некоторых соединений, нередко более чувствительным, чем химические приемы обнаружения тех же соединений. Недостатком определения запаха является малая точность, значительные индивидуальные колебания остроты обоняния и зависимость от некоторых трудно учитываемых факторов.

Определение запаха при комнатной температуре /20°/

Исследуемую воду наливает на две трети объема в бутылку или колбу, закрывает корковой или стеклянной пробкой и сильно встряхивает, затем, открыв пробку, втягивает в нос воздух из бутылки и записывает запах по табл. 2. Наиболее сильно запах ощущается после первого наблюдения, при повторном определении получается уже ослабленные ощущения.

Определение запаха при нагревании. В коническую колбу на 250 мл помещают 100 мл исследуемой воды, закрывают колбу хорошо подобранным часовым стеклом. Нагревают на электрической плитке до 60°, возбуждают вращательным движением, сдвигают стекло в одну сторону и быстро нюхают.

Интенсивность запаха выражают в баллах. Кроме силы запаха, указывают его характер. Методом разведения может быть определена интенсивность запаха.

Результаты определения выражают описательно с указанием характера запаха по табл. 2 и его интенсивности по табл. 3.

Таблица 2

Качественное определение характера запаха

-----	-----
-----	-----
Название	: Характер запаха
-----	-----
Ароматический	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточный
Древесный	Запах мокрой щепы, древесной коры
Землистый	Прелый, свежевспаханной земли
Плесневый	Затхлый, застойный
Рыбный	Рыбьего жира, рыбы
Сероводородный	Тухлых яиц
Травянистый	Скошенной травы, сена
Неопределенный	Запахи, непохожие на предыдущие определения.
-----	-----

Для описания характера запахов, помимо терминов, указанных в табл. 2 применяются также названия веществ, дающих сходные запахи, например, хлорный, фенольный, хлорфенольный, нефтяной и пр.

Таблица 3

Шкала для определения запаха в баллах

Балл	Термин	Значение
0	Никакого	Запах совсем не ощущается
1	Очень слабый	Запах, обычно не замечаемый, обнаруживается опытным исследователем
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если на запах обратить его внимание
3	Заметный	Запах, легко замечаемый и могущий вызвать неодобрительные отзывы о воде.
4	Отчетливый /сильный/	Запах обращающий на себя внимание и могущий заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Запах, настолько сильный, что вода непригодна для питья.

Определение интенсивности запаха методом разбавления. Интенсивность запаха может быть определена методом разведения водой, лишенной запаха. Последняя готовится кипячением дистиллированной воды или обработкой обычной воды активированным углем (0,6 г. угля на 1 л воды) с последующим перемешиванием через 30 минут и фильтрованием через вату в помещении свободном от запахов.

Для определения концентрации запаха 200 мл воды, в которой обнаружен запах, помещают в коническую колбу объемом 500 мл, добавляют 200 мл свободной от запаха воды и смешивают. Таким образом, получают разведение вдвое; 200 мл разведенной воды отбирают и помещают в колбу емкостью 500 мл, куда вновь добавляют 200 мл воды без запаха, что дает разведение вчетверо. Продолжая таким же образом смешивать, отбирать и разводить водой без запаха, можно получить разведение в 8,16 раз и т.д. до тех пор, пока запах перестанет заметно обнаруживаться в двух наибольших разведениях, затем после энергичного и продолжительного

встрикивания юлоб, начиная с наибольшего разведения, определяют наличие запаха или его отсутствие. При этом необходимо, чтобы отсутствие запаха было констатировано по крайней мере в двух наибольших разведениях.

Порогом запаха является наибольшее разведение, при котором запах еще ощущается.

8. Вкус.

Определение вкуса производится только в заведомо чистой или обеззараженной воде. Спределение производится при температуре воды 16-18° и после нагревания ее до 60°. При определении вкуса воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая. Отмечают не только вкус воды /соленый, горький, и др./, но и привкусы /щелочной, железистый, хлорный, вяжущий, металлический и пр./.

Сила вкуса и привкуса выражается в баллах, также как и для запахов.

П. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ.

1. Активная реакция воды (рН)

А. Определение в прозрачных и неокрашенных водах.

В малобуферных поверхностных водах потеря углекислоты, неизбежная при транспорте воды, и развитие биологических процессов могут резко изменить величину активной реакции. Поэтому важно производить определения на месте выемки проб. Для этого могут быть использованы наборы жидких шкал с использованием различных индикаторов, описанных ниже. При этом могут быть проведены определения с точностью до 0,02 рН.

Приближенное значение активной реакции может быть определено смешанным индикатором на месте. В лаборатории приближенное определение дает указание на индикатор, который необходимо применить для точного определения.

Приготовление смешанного индикатора: 1/ метилрота 0,02% раствор - 0,01 г метилрота растворяют в 25 мл этилового спирта, предварительно растирая в агатовой ступке с небольшим количеством спирта, добавляют 0,37 мл децинормального едкого натра, после чего объем доводят до 50 мл безуглекислотной дистиллированной водой.

2/ Бромтимолблау 0,04% раствор - 0,04 г бромтимолблау растворяют в 25 мл этилового спирта, прибавляют 0,64 мл децинормального едкого натра и доводят до 100 мл дистиллированной водой;

3/ Беря одну часть раствора метилрота и две части раствора бромтимолблау, получают смешанный индикатор, пригодный для определения рН = 5-8,5, т.е. в пределах интервала для большинства природных вод.

О п р е д е л е н и е . В пробирку с отметкой на 5 мл набирают

5 мл исследуемой воды, прибавляют 0,3 мл смешанного индикатора, смешивают встряхиванием и сравнивают с подобранной заранее шкалой имитирующих растворов или нарисованной шкалой с интервалами в 0,2 рН.

Приближенное значение реакции может быть определено в соответствии с окраской исследуемой воды по табл. 4.

Таблица 4

Приближенное определение рН

Окраска испытуемой воды	: рН
Розовато-оранжевая	5,0
Светло-желтая	6,0
Светло-зеленая	7,0
Зеленовато-голубая	8,0

Б. Определение рН в мутных и окрашенных водах с помощью индикаторных бумажек.

В тех случаях, когда воды сильно мутны вследствие большого содержания взвешенных веществ или окрашены гуминовыми соединениями или промышленными сбросами наиболее точным методом определения концентрации ионов водорода является электрометрический метод с применением стеклянных электродов (метод подробно описан П. А. Крюковым "Измерение величины рН со стеклянным электродом", в сборнике "Современные методы химического анализа природной воды" Изд. АН СССР, 1955/.

Приближенное определение рН может быть выполнено в таких водах с помощью индикаторных бумажек.

Реактивы - индикаторы для окраски бумаги:

1/ 0,5 % раствор тимолового синего индикатора - 0,5 г индикатора растирают в агатовой ступке с 10,8 мл децинормального раствора едкого натра и доводят до 100 мл дистиллированной водой;

2/ Раствор бромфенолового синего индикатора - 0,5 г индикатора растирают в агатовой ступке с 7,5 мл децинормального раствора едкого натра и доводят до 100 мл дистиллированной водой;

3/ 0,5% раствор фенолового красного индикатора - 0,5 г индикатора растирают в агатовой ступке с 14,06 мл децинормального раствора едкого натра и доводят до 100 мл дистиллированной воды.

Приготовление индикаторных бумажек. Обыкновенную фильтровальную бумагу разрезают на полоски шириной 5 см и длиной 40 см. Раствор индикатора наливают в плоскую чашку /удобна чашка Петри/ и полоски бумаги проводят через раствор. При погружении бумаги в раствор надо следить за тем, чтобы раствором были покрыты обе стороны бумажной полоски и при просушке бумага была ровно окрашенной с обеих сторон.

Вынув бумагу из раствора, последнему дают стечь и окрашенные полоски развешивают для просушки в помещении, не содержащем паров, которые могут оказать действие на индикатор. Высушенную бумагу разрезают на полоски шириной 1 см и длиной 3 см.

Приготовление шкал. Для определения реакции в интервале от pH до pH = 5,5 берут буферные растворы с градацией pH = 0,5, изготовлены по табл.5.

Таблица 5

Фосфатно-цитратные буферные растворы

Растворы в мл	: Растворы в мл	: pH при 18°
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ /0,2 м раствор содержащий 35,61 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1л воды/	Лимонная кислота /0,1м, раствор содержащий 21,008 г кристалличес- кой лимонной кислоты в 1 л дист. воды/.	
1,71	18,29	2,5
4,11	15,89	3,0
6,07	13,93	3,5
7,71	12,29	4,0
9,08	10,92	4,5
10,30	9,70	5,0
11,15	8,85	5,4

Берут семь бумажных полосок, окрашенных бромфеноловым синим индикатором и каждую бумажку опускают в буферный раствор /с известной величиной pH/, **налитый** в стаканчик или на часовое стекло, сроком на полминуты. Затем пинцетом вынимают бумажку и кладут на чистую фильтровальную бумагу. Таким образом получают шкалу окрасок от светло-желтого цвета при pH=3 до темно-синего при pH = 5,5.

Для приготовления шкалы в пределах от pH = 5,9 до pH =8,8 таким же образом готовят шкалу с феноловым красным индикатором и фосфатным буферным борно-боратым буферным раствором. Для определения реакции в интервале, резко отличающемся от pH природных вод, может быть использован тимоловый синий индикатор, дающий резкие цветовые градации в интервалах от pH = 1 до pH = 3,5 и от pH =8,8 до pH = 13.

Шкалы могут быть непосредственно использованы для определения или зарисованы во влажном состоянии и использоваться для приближенных определений долгое время.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: Исследуемую жидкость наливают в маленькую ванночку или на часовое стекло. Индикаторную бумажку погружают в жидкость на полминуты, затем ее вынимают пинцетом и кладут на чистую фильтровальную бумагу, которая вбирает воду и частично смытый индикатор. Влажную индикаторную бумажку сравнивают с нарисованной шкалой. При определении pH в сильно окрашенных жидкостях индикаторные бумажки не погружают целиком в исследуемую жидкость, а смачивают только один ее конец. В некоторых случаях на индикаторных бумажках могут быть три окрашенных зоны: нижняя часть бумажки может быть окрашена красителем, содержащимся в исследуемой жидкости, верхняя - зона неустойчивой окраски и средняя - между двумя указанными выше. Сравнению с цветной шкалой в таких случаях подлежит средняя зона индикаторной бумажки.

2. Активный хлор.

Активный хлор может появляться в водоеме при сбросе сточных жидкостей химических заводов и как остаточный хлор при сбросе в водоем хлорированных сточных вод. При определении активного хлора в водоеме необходимо иметь в виду его нестойкость вследствие окисления органических и минеральных веществ и разложения под влиянием встряхивания, солнечного света. Поэтому определение активного хлора необходимо производить немедленно после выемки пробы, хранения проб воды для определения активного хлора недопустимо.

А. Иодометрический метод является основным при определении активного хлора; в основе его лежит реакция выделения активного

хлором йода из раствора йодистого калия по уравнению:

$Cl_2 + 2 KI \rightarrow 2KCl + I_2$. Определению мешают нитриты и соли окиси железа. При подкислении буферным раствором смеси уксусной кислоты и уксуснокислого натрия (рН = 4,5) указанные препятствия устраняются. При рН раствора около 5 нитриты и окислы железа не мешают определению в количестве до 5 мг на 1 л.

Р е а к т и в ы .

1/ иодистый калий - химически чистый;

2/ буферный раствор рН = 4,5 - 102 мл 2 м раствора уксусной кислоты (60 г 100% кислоты в 1 л воды) и 98 мл 1 м раствора уксуснокислого натрия (136,1 г кристаллической соли в 1 л) наливают в мерную литровую колбу и доливают до метки дистиллированной водой. Дистиллированная вода, применяемая для приготовления буферного раствора, предварительно кипятится для удаления свободного CO_2 ;

3/ раствор тиосульфата - 0,005 м при содержании активного хлора меньше 1 мг на 1 л и 0,01 м при большем содержании; оба готовятся путем разбавления более крепкого раствора тиосульфата дистиллированной водой, освобожденный от угольной кислоты, причем для предупреждения бактериального разложения в раствор добавляется хлороформ; титр тиосульфата устанавливается по 0,01 н. раствору йодноватокислого калия (см. "Растворенный кислород");

4/ раствор крахмала - 0,5 г в 100 мл воды.

О п р е д е л е н и е . В коническую колбу насыпают 0,5 г йодистого калия, который растворяют в 1-2 мл дистиллированной воды, затем вносят буферный раствор в количестве, приблизительно равном полуторной величине щелочности (например, при щелочности, равной 4 мг-экв., вносят 6 мл буферного раствора на 100 мл воды) и,

наконец, 100 мл исследуемой воды. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом до слабо-желтого окрашивания, после чего прибавляют 1 мл раствора крахмала и жидкость дотитровывают до исчезновения синей окраски. При определении щелочности воду предварительно де-хлорируют с помощью тиосульфата.

Содержание активного хлора /х/ вычисляется по формуле:

$$x = \frac{n \cdot 0,177 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где: n - количество миллилитров 0,005 н . тиосульфата,

V - об"ем пробы воды, взятой для определения.

Замечания: 1/ при малом содержании активного хлора берут для титрования более 100 мл воды (500 и даже 1000 мл/;

2/ если имеется полная уверенность в том, что иных окислителей, кроме активного хлора в испытуемой воде нет, то подкисление можно производить 2 мл серной кислоты (1 : 3).

Б. Метилоранжевый метод основан на том, что свободный хлор легко окисляет метилоранж в отличие от хлорамина, окислительный потенциал которого недостаточен для разрушения метилоранжа.

Реактивы: 1/ 0,005 % раствор метилоранжа - титр этого раствора соответствует 0,0217 мг свободного хлора; 2/ 5 н. раствор серной кислоты.

О п р е д е л е н и е . 100 мл исследуемой воды помещают в фарфоровую чашку, подкисляют 2 каплями серной кислоты и быстро титруют при перемешивании раствором метилоранжа до появления не исчезающего розового окрашивания.

Количество свободного хлора (х) вычисляется по формуле:

$$x = \frac{0,04 + n \cdot 0,0217 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

где : n - количество миллилитров раствора метилоранжа, израсходованного на титрование; V - об"ем исследуемой воды, взятой для опре-

деления; 0,04 - поправка на количество хлора, которое недотитровывается метилоранжем.

По разности между содержанием хлора, найденного йодометрическим и метилоранжевым способом, находят содержание хлора в форме хлораминов.

3. Азот аммонийный

А. Прямое определение с селъетовой солью

Р е а к т и в ы и и х п р и г о т о в л е н и е

1/ Безаммиачная вода; для приготовления стандартных растворов и при определении аммиака должна применяться безаммиачная дистиллированная вода. Безаммиачную воду можно получить вторичной перегонкой дистиллированной воды, подкисленной 1-2 мл серной кислоты (удельный вес 1,84), или прибавлением соды к дистиллированной воде с последующим выпариванием 1/4 объема.

2/ Реактив Несслера: 50 г йодистого калия растворяют в 50 мл безаммиачной воды, 30 г сулемы растворяют в 150 мл нагретой до кипения безаммиачной воды. Горячий раствор сулемы приливают к раствору йодистого калия до появления нерастворимого красного осадка. Фильтруют раствор через стеклянную вату и слой прокаленного асбеста. В фильтрованный раствор прибавляют 150 г чистого едкого кали, растворенного в 300 мл безаммиачной воды. К полученному раствору приливают безаммиачную воду до объема 1 л и 5 мл насыщенного раствора сулемы. Реактив оставляют стоять в темном месте до полного осветления и в дальнейшем хранят в темноте в хорошо закрытой пробкой (не стеклянной) посуде. При употреблении берут, не взмучивая осадка, пипеткой часть раствора или осторожно декантируют.

При отсутствии судемы реактив Несслера рекомендуют готовить так: в фарфоровой ступке растирают 10 г йодной ртути с небольшим количеством воды, сливают кашицу в склянку, прибавляют 5 г йодистого калия и охлажденный раствор щелочи (20 г едкого кали в 50 мл дистиллированной воды), смешивают и доводят об"ем раствора дистиллированной водой до 10 мл. Отстаивают трое суток, сливают с осадка и хранят в темном месте.

3/ Сенъетова соль: 500 сенъетовой соли (виннокислый калий-натрий - $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), предварительно растертой в ступке, растворяют при нагревании в воде и доводят до 2 л, затем прибавляют 50 мл реактива Несслера для удаления аммиака. Раствору дают отстояться в течение 3 суток, после чего делают пробу на полноту осаждения аммиака реактивом Несслера.

4/ Основной стандартный раствор хлористого аммония: растворяют в безаммиачной воде 3,819 г чистого хлористого аммония и доводят об"ем раствора точно до 1 л. Из этого раствора готовят рабочий стандартный раствор разведением 10 мл основного до 1 л безаммиачной водой: 1 мл рабочего раствора содержит 0,01 мг азота, что эквивалентно 0,0129 мг NH_3 .

П р и б л и ж е н н о е о п р е д е л е н и е . В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 5 капель раствора сенъетовой соли и 5 капель реактива Несслера. Через 10 минут после прибавления реактивов определяется приближенное содержание аммонийного азота по табл. 6.

Таблица 6

Приближенное содержание аммонийного азота

Окрашивание при наблюдении сбоку	Окрашивание при наблюдении сверху	Содержание аммонийного азота, мг/л
Нет	Чрезвычайно слабое, желтоватое	0,1
Чрезвычайно слабое желтоватое	Слабое желтоватое	0,2
Очень слабо желтоватое	Желтоватое	0,4
Слабо желтоватое	Светло-желтое	0,8
Светложелтоватое	Желтое	2,0
Желтое	Буровато-желтое	4,0
Резко-желтое, мутноватое	Бурое, раствор мутный	8,0
Бурое, раствор мутный	Бурое, раствор мутный	20,0

Количественное определение. Производят качественную пробу на содержание аммиака в исследуемой воде с приближенной количественной оценкой. При содержании азота аммиака не более 1 мг в 1 л берут 100 мл исследуемой воды в мерную колбу емкостью 100 мл; затем готовят образцовый раствор для сравнения, беря от 1 до 10 мл (в соответствии с приближенным определением) рабочего стандартного раствора в колбу емкостью 100 мл и доводят безаммиачной водой до 100 мл. После этого одновременно прибавляют и в исследуемый, и в образцовый раствор сначала по 2 мл сенъетовой соли, а затем 2 мл реактива Несслера, перемешивая содержимое колбочки после внесения каждого реактива. Через 10 минут производят просмотр в цилиндрах Генера. При содержании аммонийного азота в исследуемой воде выше 1 мг в 1 л берут не 100 мл исследуемой воды, а меньше, чтобы по доведению объема безаммиачной

водой до 100 мл концентрация аммонийного азота была не выше 1 мг в 1 л.

В случае жестких вод 2 мл раствора сенъетовой соли недостаточно для удержания кальция и магния в растворе; в таких случаях берут большие количества сенъетовой соли. Отрицательного влияния на определение добавка сенъетовой соли не оказывает.

Содержание азота аммонийного (x) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{0,01 \cdot n \cdot h \cdot 100}{h_1 \cdot v} \text{ мг/л}$$

где: v - объем исследуемой воды, взятой для определения в миллилитрах; n - объем рабочего стандартного раствора, взятого для приготовления образцового раствора, в миллилитрах; h - высота столба образцового раствора в цилиндре Генера в сантиметрах; h_1 - высота столба исследуемого раствора в цилиндре Генера в сантиметрах.

Для пересчета азота в аммиак количество мг/л азота умножают на 1,286.

Постоянная шкала для определения аммонийного азота

Р е а к т и в ы : 1/ хромовокислый калий - 0,10 г чистого хромово-кислого калия (K_2CrO_4) растворяют и доводят дистиллированной водой до 1 л;

2/ азотнокислый кобальт - 72 г кристаллического азотнокислого кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют и доводят до 1 л 1% соляной кислотой.

В цилиндре Несслера объемом на 100 мл приливают количество реактивов, указанное в табл. 7, с последующим доведением дистиллированной водой до 100 мл.

Таблица 7

Шкала для определения азота аммиака

Объем раствора хромовокислого калия, мл	Объем раствора азотнокислого кобальта, мл	Соответствует содержанию азота аммиака в мг/л
2,2	0,0	0,004
2,9	0,0	0,008
3,3	0,0	0,020
3,7	0,0	0,040
5,4	0,0	0,070
12,5	0,2	0,100
17,0	0,6	0,140
26,0	0,6	0,200
30,0	0,8	0,330
46,0	1,7	0,500
70,0	2,4	0,750

Исследуемую воду обрабатывают обычным образом, но для сравнения ее наливают в цилиндр Несслера. Сравнение со стандартом производят через 10 минут. Стандартные шкалы при условии предохранения их от света и пыли могут сохраняться несколько месяцев. Необходимо иметь в виду, что значения, приводимые в таблице, являются приблизительными. Для установления истинного значения стандартов надо проверять шкалу и устанавливать истинные значения стандартов при каждом новом реактиве.

ление с отгоном.

аммиачных соединений из исследуемой воды производится
кипячения воды с прибавлением фосфатной буферной сме-
7,4. Смесь готовится таким образом: растворяют
основного фосфата калия (K_2PO_4) и 90,15 г двуосновно-
калия ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде и дове-
с проверкой на содержание аммиака.

е л е н и е : Отгон аммиака производят в дистилляционном
аппарате с притертыми стеклянными частя-
ми (без каучуковых пробок и соединений)
с вертикальным холодильником (рис.3, стр.
21) .Перед определением необходимо про-
верить и освободить от возможных следов
аммиака перегонный аппарат. Для этого в
аппарат наливают дистиллированную воду и
перегоняют до исчезновения в дистилляте
следов аммония. По достижении безаммиач-
ного отгона в ту же колбу, вылив оставшую-

дистиллированной воды, вливают 300 мл исследуемой воды
пот 10 мл буферной фосфатной смеси. Если качественная
газывает на содержание азота аммиака около 0,01, то в 1л
отгона 0,5-1 л воды. Перегонку ведут, собирая отгон в
колбу емкостью 100 мл и по наполнении ее - в колбу на 50
мл готовят образцовый раствор для сравнения, беря от
рабочего раствора в колбу на 100 мл, и доводят до чер-
ничной водой. Далее в образцовый и исследуемый растворы
вно прибавляют реактив Несслера по 2 мл в колбу на 100
мл в колбу на 50 мл.

После прибавления реактивов оставляют в покое 10 минут, после чего проводят сравнение в цилиндрах Генера или с постоянными стандартами.

Если концентрация азота аммиака в исследуемой воде превышает 0,3 мг в л, берут часть отгона в соответствии с данными приближенного количественного определения и доводят до объема 100 мл, а затем производят определение. При наличии малых количеств сравнивают с постоянной шкалой. При вычислении принимают во внимание разведение. Если в колбе емкостью 50 мл будет обнаружен аммиак, при вычислении суммарного содержания аммиака учитывают эту величину.

4. Азот нитритов.

Метод определения основан на образовании диазосоединений из нитритов и ароматических аминов: диазосоединения с солями ароматических аминов дают ярко окрашенные азокраски.

Р Е А К Т И В Ы : 1/ Сульфаниловая кислота, раствор: растворяют в 150 мл 12% уксусной кислоты 0,5 г чистой сульфаниловой кислоты;

2/ альфа-нафтиламин, раствор: 0,25 г альфа-нафтиламина несколько минут кипятят в 20 мл воды и отфильтровывают от нерастворившейся части через хорошо промытый фильтр в колбу с 150 мл 12% уксусной кислоты;

3/ нитритный реактив (Грисса): 50 мл раствора сульфаниловой кислоты и такой же объем раствора альфанафтиламина смешивают и хранят в склянке с хорошо притертой пробкой в темном месте; раствор не должен быть заметно окрашен; для обесцвечивания его может применяться прибавка цинковой пыли;

4/ азотистокислый натрий, основной стандартный раствор: 4,927 г химически чистого азотнокислого натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л; 1 мл раствора содержит 1 мг азота нитритов.

5/ рабочий стандартный раствор получают разведением определенной части основного стандартного раствора в 100 раз и далее в 10 раз; раствор содержит 0,001 мг азота нитритов в 1 мл. Раствор консервируют прибавкой 1 мл хлороформа на 1 л и хранят в желтой склянке в темном месте. Вода употребляемая для разведения не должна содержать нитритов. В случае отсутствия азотнокислого натрия основной стандартный раствор может быть приготовлен из азотистокислого серебра: 1,1 г химически чистого азотистого серебра растворяют в воде и добавляют раствор хлористого натрия до прекращения выпадения осадка хлористого серебра. Затем раствор доводят до 1 л и дают отстояться в темноте. 10 мл основного раствора доводят водой не содержащей нитритов, до 1 л; 1 мл полученного рабочего раствора содержит 0,001 мг азота нитритов.

Качественное определение: В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды и 0,5 мл реактива Грисса. Через 20 минут по степени окраски определяют содержание азота нитритов по таблице 8.

Таблица 8

Окрашивание при наблюдении сверху	: Содержание азота нитритов, мг/л
Нет	до 0,001
едва уловимое розовое окрашивание при сравнении с дистиллированной водой	0,002
едва заметное розовое окрашивание	0,004
слабо розовое	0,020
Светло розовое	0,040
Розовое	0,070
малиновое	0,200
Ярко-малиновое	0,400

Количественное определение. К 100 мл исследуемой воды (или меньшему количеству, разбавленному до 100 мл дистиллированной водой, не содержащей нитритов) прибавляют 5 мл нитритного реактива и оставляют стоять в течение 20 минут. Нагревание на водяной бане (50-60°) ускоряет развитие окраски. Затем сравнивают в цилиндрах Генера с одновременно приготовленным (в одинаковых условиях) образцовым раствором. Концентрация образцового раствора и исследуемой воды в отношении нитритов должна быть близка, поэтому при приготовлении образцового раствора руководствуются качественной пробой.

Концентрация нитритов при определении не должна быть выше 0,1 мг азота на 1 л. При более высокой концентрации исследуемую воду разбавляют дистиллированной водой, проверенной на содержание нитритов.

Ввиду высокой чувствительности метода необходимо следить за содержанием нитритов в дистиллированной воде, коагуляте и пр.

Содержание азота нитритов (x) вычисляют по формуле.

$$x = \frac{0,001 \cdot n \cdot h \cdot 1000}{h_1 \cdot V} \quad \text{мг/л}$$

где: V - объем исследуемой воды, взятой для определения, в миллилитрах; n - количество рабочего стандартного раствора, взятого для определения, в миллилитрах; h - высота столба образцового раствора в цилиндре Генера в сантиметрах; h₁ - высота столба исследуемого раствора в цилиндре Генера в сантиметрах.

Для пересчета в NO₂⁻ количество азота в мг/л умножается на 3,285.

Постоянная шкала для определения больших количеств нитритов может быть приготовлена из раствора фуксина путем подбора окрасок при сравнении с образцовым.

5. Азот нитратов

Приближенное определение азота нитратов с сульфифеноловой кислотой. В пробирку бесцветного стекла вливают 1 мл исследуемой воды и 1 мл сульфифеноловой кислоты, спуская ее из пипетки так, чтобы капли падали на поверхность воды. После прибавления реактива содержимое пробирки перемешивают и через 20 минут определяют степень окраски. В зависимости от содержания нитратов развивается разной интенсивности желтая окраска. Приближенное содержание азота нитратов находят по табл. 9.

Таблица 9

Приближенное определение азота нитратов с сульфифеноловой кислотой

Окраска при наблюдении сбоку	: Содержание азота нитритов , мг/л
Уловима только по сравнению с контролем	0,5
Едва заметное желтоватое	1
Очень слабое желтоватое	3
Слабое желтоватое	5
Слабое желтое	10
Светло-желтое	25
Желтое	50
Сильно желтое	100

Качественное определение азота нитратов

А. Дисульфифеноловый метод. При действии дисульфифеноловой кислоты /точнее фенолдисульфокислоты/ нитраты переходя в нитропроизводные фе-

нолы, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

Р е а к т и в ы :

1. Кристаллический фенол, чистый; 3 г смешивает с 37 г /20,1 мл/ серной кислоты (удельный вес 1,84) и нагревает в течение 6 часов при 100° в кипящей воде в колбе с пробкой, в которую вставлена длинная трубка; реактив хранится в темноте.

2. Едкое кали, приблизительно 12 н. раствор или 100% раствор аммиака (удельный вес 0,96)

3. Основной стандартный раствор азотнокислого калия: растворяют 0,7216 г чистой перекристаллизованной соли в 1 л дистиллированной воды; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг азота нитратов; разведением этого раствора в 10 раз готовят рабочий стандартный раствор с содержанием в 1 мл 0,01 мг азота нитратов; растворы консервируют прибавкой хлороформа.

4. Сернокислое серебро, раствор - 4,44 г на 1 л дистиллированной воды; 1 мл такого раствора соответствует 1 мг хлора.

О п р е д е л е н и е: В зависимости от содержания в воде нитратов отбирают пипеткой от 10 до 100 мл исследуемой воды и наливают в фарфоровую чашку. Если исходная вода мутная или окрашенная, она предварительно обрабатывается сернокислым алюминием. Так как данный метод определения нитратов дает преуменьшенные результаты в случае присутствия в воде хлоридов, то необходимо предварительно их удаление. Наблюдения показали, что при содержании азота нитратов от 10 мг в 1 л и меньше уже 1-2 мг хлор-иона оказывают отрицательное действие.

Поэтому удаление хлоридов при анализе природных вод становится практически обязательным предварительным условием при опреде-

лении нитратов. Для этого перед выпариванием воды нужно прибавить в чашку сернокислое серебро в количестве, эквивалентном содержанию хлоридов (в данном объеме воды); выпавший осадок хлористого серебра отфильтровывают лишь в тех случаях, когда в воде много хлоридов. Воду упаривают досуха и в остывшую чашку прибавляют 1 мл дисульфобензольного реактива и тотчас же тщательно растирают стеклянной палочкой до полного смешения с высушенным остатком; затем то же проделывают и с другими выпаренными образцами воды. Через 10 минут прибавляют во все чашки по 10 мл дистиллированной воды, перемешивают и далее вносят по 3 мл раствора едкого кали или по 10 мл 10% раствора аммиака (до щелочной реакции), при наличии нитратов появляется желтая окраска (осадок хлористого серебра растворяется в аммиаке). Жидкость переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки дистиллированной водой и затем сравнивают в цилиндрах Генера или других колориметрах со стандартным раствором азотнокислого калия. Последний берут в соответствующем количестве (расчет по качественной реакции), выпаривают в фарфоровой чашке и обрабатывают так же, как исследуемую воду.

Содержание азота нитратов (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{h \cdot m \cdot 0,01 \cdot 1000}{h_1 \cdot V} \quad \text{мг/л,}$$

гд.: h - высота столба жидкости в цилиндре с образцовым раствором, в сантиметрах; h₁ - высота столба жидкости в цилиндре с исследуемой водой, в сантиметрах, m - количество рабочего стандартного раствора, взятого для приготовления образцового раствора, в миллилитрах; V - объем исследуемой воды, взятой для определения, в миллилитрах.

Для перевода азота нитратов в анион (N O_3^-) надо умножить x на 4,43.

ПРИМЕЧАНИЕ: I. Если исследуемая вода содержит много органических веществ, то воду сначала выпаривают досуха, затем остаток выщелачивают дистиллированной водой и к раствору уже добавляют сернокислое серебро, выпаривают досуха и обрабатывают, как описано выше.

2. Кислые воды перед выпариванием должны быть нейтрализованы путем внесения соответствующего количества 0,1 н. раствора щелочи. Подщелачивание также необходимо и при исследовании очень мягких вод, щелочность которых меньше 0,8 миллиграмм-эквивалента;

3. Если содержание аммиака в исследуемой воде не эквивалентно величине щелочности, а превышает ее, то необходимо также перед выпариванием воду подщелачивать (внести 1 мл 0,1 н. раствора щелочи).

4. Если щелочность воды больше 4 миллиграмм-эквивалентов, то возможны потери нитратов при обработке сухого остатка дисульфифеноловым реактивом (нитраты увлекаются выделяющейся CO_2); частичная нейтрализация таких вод перед выпариванием путем добавки 0,1 н. раствора серной кислоты устраняет ошибку.

5. Если вода богата солями, то после добавления в чашку дисульфифенолового реактива и растирания его с осадком чашку ставят на 1 минуту на водяную баню; таким путем удается достигнуть полного смешения реактива с сухим остатком.

Б. Дифениламинный метод основан на образовании окрашенных в синий цвет производных дифенилбензидина в результате окисления дифениламина нитратами. Кроме нитратов, такими окислителями в природных водах являются нитриты; содержание нитритов должно быть учтено.

Метод особенно пригоден для серийных определений малых количеств нитратов, от 0,005 до 0,2-0,3 мг нитратного азота в 1 л.

Р е а к т и в ы : 1. Серная кислота (удельный вес 1,84), предварительно очищенная от окислов азота кипячением ее в течение часа с хлористым калием (5 г хлористого калия на 1 л кислоты).

2. Дифениламинный реактив - запасной: 0,1 г дифениламина растворяют в небольшом количестве концентрированной серной кислоты и затем доводят до 100 мл той же кислотой (реактив 1).

3. Дифениламинный реактив - рабочий: 1 мл запасного раствора дифениламина (реактив 2) вносят в колбу на 100 мл, прибавляют 15 мл дистиллированной воды и доводят до 100 мл серной кислотой (реактив 1).

4. Хлористый натрий, химически чистый, 10% раствор.

5. Азотнокислый калий, основной, стандартный раствор, отвечающий 100 мг азота нитратов на 1 л: 0,7216 г азотнокислого калия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л. Для консервирования к приготовленному раствору добавляют 1 мл хлороформа.

6. Рабочие стандартные растворы: основной раствор (реактив 5) разбавляют в 100 раз, получают раствор, содержащий 1 мг азота в 1 л; последний раствор вносят в мерные колбы емкостью 100 мл в количестве 0-0,5-1,0-2,5-5,0-10 -20 и 50 мл. Затем в колбы прибавляют по 4 капли насыщенного раствора свободной от нитратов перекристаллизованной сулемы после чего колбы доливают до метки дистиллированной водой. Таким образом получают стандартные рабочие растворы со следующим содержанием азота нитратов в миллиграммах на 1 л: 0,0-0,005-0,010-0,025-0,05-0,1-0,2 и 0,5

О п р е д е л е н и е . В тщательно подобранные по диаметру пробирки, чисто вымытые и высушенные, вводят по 2 мл вышеуказанных стандартных рабочих растворов. Одновременно в ряд других пробир-

рок вводят по 2 мл исследуемой воды (фильтрованной в случае мутных вод); затем во все пробирки прибавляют по 0,2 мл 10% раствора хлористого натрия и осторожно по стенкам пробирок наливают по 3 мл дифениламинового реактива. Содержимое пробирок, начиная от меньшей концентрации нитратов, последовательно перемешивают стеклянными палочками с шариком на конце (при переносе из одной пробирки в другую мешалки не обмывают). Тотчас же после перемешивания, которое в сумме для всех проб и стандартов не должно продолжаться более 10 минут, пробирки погружают в сосуд с проточной или часто сменяемой водой. После охлаждения до комнатной температуры (16-20°) пробирки вынимают и оставляют стоять на воздухе 2- 2½ часа, после чего их сравнивают. Необходимо следить, чтобы вся серия пробирок находилась в одинаковых температурных условиях. Нитриты до 0,1 мг азота на 1 л к моменту наблюдения (через 2- 2½ часа) в описанных условиях опыта развивают окраску такой же интенсивности, как и нитраты, так что полученная по шкале цифра выражает сумму нитратного и нитритного азота в 1 л.

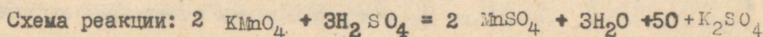
6. Окисляемость

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

На основании значительного числа определений в настоящее время можно принимать следующую среднюю степень окисления органического вещества природных вод по перманганатному методу: 1/ в кислоте и щелочной среде - около 40% и 2/ в нейтральной среде - около 20% от полного окисления.

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

Получение сравнимых результатов тем или другим способом возможно лишь при постоянном соблюдении определенных условий: колбы должны быть одинакового размера (их необходимо предварительно очищать путем обработки хромовой смесью); объем исследуемой воды должен быть (натуральной или разведенной) всегда равен 100 мл, а время кипячения - точно 10 минутам; количество и концентрация приготавливаемого раствора перманганата - одинаковы. По окончании кипячения жидкость должна оставаться окрашенной в розово-фиолетовый цвет, указывающий на наличие избытка марганцовокислого калия, причем количество не вошедшего в реакцию перманганата не должно быть менее 3 мл 0,01 н. раствора - в противном случае определение повторяется, но уже в разбавленной пробе воды.



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

Р е а к т и в ы :

I. Щавелевая кислота; 0,01 н.раствор: 0,6303 г щавелевой кислоты перекристаллизованной и высушенной на воздухе растворяют в литровой колбе в 500 мл дистиллированной воды, вносят для консервации 30 мл разбавленной серной кислоты (реактив 3) и добавляют водой до метки. Каждый миллилитр такого раствора соответствует

0,08 мг кислорода.

2. марганцовокислый калий, 0,01 н. раствор содержащий в 1 л 0,32 г перманганата калия. Титр устанавливает по реактиву 2.

3. Серная кислота, раствор: один об"ем концентрированной кислоты, три об"ема дистиллированной воды; для окисления восстановителей, могущих быть в кислоте прибавляют к ней по каплям раствор перманганата до устойчивой розовой окраски.

4. Едкий натр, раствор: 50 г химически чистой и не содержащей органических веществ и нитритов щелочи растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Простой способ очистки щелочи от органического вещества заключается в прокаливании ее в серебряной или никелевой чашке.

I. Определение окисляемости в кислой среде.

В коническую колбу об"емом 250 мл наливают пипеткой 100 мл исследуемой воды (если нужно разбавленной), 5 мл разбавленной серной кислоты, несколько кусочков пемзы или стеклянных капилляров и 10 мл 0,01 н. перманганата калия, нагревают сначала на сильном огне до начала кипения и затем, уменьшая нагрев, поддерживают кипение ровно 10 минут. По окончании кипячения приливают точно 10 мл 0,01 н. щавелевой кислоты и к обесцвечившемуся раствору прибавляют по каплям из бюретки марганцовокислый калий до слабо-розового оттенка.

Для вычисления результатов определения окисляемости (x) следует пользоваться следующей формулой:

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

где - A_1 - количество раствора перманганата, прибавленного до начала кипения, в миллилитрах; A_2 - то же, но пошедшего на обрат-

ное титрование; k - поправочный коэффициент 0,01 н. раствора перманганата калия.

Для установления титра перманганата калия в колбу, содержащую оттитрованную до слабо-розового цвета и еще горячую жидкость, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и оттитровывают тотчас-же раствором хамелеона/0,01 н. раствор перманганата калия/ до такой же окраски.

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

Загрязненная вода с высокой окисляемостью соответственно разводится дистиллированной водой и на определении также берут 100 мл смеси; при этом в отдельной пробе определяют окисляемость дистиллированной воды. Расчет окисляемости исследуемой воды в этом случае производится следующим образом: например, сделано разведение в десять раз /один объем исследуемой воды и 9 объемов дистиллированной воды/; окисляемость полученной смеси, вычисленная по вышеприведенной формуле, составляет 8,4 мг O_2 /л; отдельно определенная окисляемость дистиллированной воды равна 0,40 мг O_2 / л , тогда окисляемость исследуемой воды равна:

$$(8,4 - 0,4 \cdot 0,9) \cdot 10 = 80,4 \text{ мг } O_2/\text{л.}$$

2. Определение окисляемости в щелочной среде.

К 100 мл исследуемой воды прибавляют 0,5 мл раствора едкого натра и 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и кипятят ровно 10 минут. Затем, охладив до 56-60°, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты и 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

После обесцвечивания титруют перманганатом до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 5 минут. Вычисления производят как в методе кубеля.

ПРИМЕЧАНИЕ: Описанный щелочный метод в сильно засоленных водах /больше 3000мг хлора в 1 л/ не устраняет целиком ошибки, обусловленной наличием большого количества хлоридов: в момент подкисления серной кислотой и прибавления щавелевой кислоты перманганат калия частично окисляет хлориды, что приводит к ошибочным результатам. Поэтому в таких случаях рекомендуется применять йодометрическое титрование.

3. Определение окисляемости в нейтральной среде

К 100 мл исследуемой воды прибавляют капилляры, 10 мл 0,01 н раствора перманганата калия. Далее определение ведут, как это описано для щелочной окисляемости.

Б. Определение окисляемости бихроматным методом.

Для определения полной окисляемости природных вод удобно пользоваться методом бихроматной окисляемости.

Р е а к т и в ы .

1. Сернохромовая смесь, 0,4 н.раствор: 20 г измельченного двуххромовокислого калия растворяют в 500 мл дистиллированной воды, затем прибавляют 500 мл химически чистой серной кислоты (удельный вес 1,84).

2. Дифениламин, раствор: 0,5 г дифениламина растворяют в 100 мл серной кислоты (удельный вес 1,84) и вливают в 20 мл дистиллированной воды.

3. Соль Мора, 0,2 н.раствор: 80 г соли Мора (не пожелтевшие кристаллы) растворяют в 1 л дистиллированной воды, содержащей 20

мл концентрированной серной кислоты. Титр раствора соли Мора определяется по 0,2 н. раствору двуххромовокислого калия в присутствии дифениламина.

4. Двуххромовокислый калий, 0,2 н.раствор: готовят растворением 9,8070 г двуххромовокислого калия в 1 л дистиллированной воды; соль предварительно перекристаллизовывают и высушивают, как это указано в методе определения растворенного кислорода.

5. Серноокисное серебро химически чистое.

6. Фосфорная кислота.

О п р е д е л е н и е . В небольших фарфоровых чашках, покрытых внутри глазурью, выпаривают в специальном, предохраняемом от пыли шкафу /температура 60-70°/ определенный объем исследуемой воды.

Выпаренный остаток обрабатывают непосредственно в фарфоровых чашках, внося 10 мл 0,4 н.раствора сернохромовой смеси. Для отмеривания смеси пользуются пипеткой на 10 мл и время стекания ее учитывают секундомером - 1 минута. В качестве катализатора прибавляют 100 мг серноокислого серебра. Все это осторожно перемешивают, после чего содержимое чашек переносят в конические колбы емкостью 100 мл. Затем колбочки помещают на нагретую до 180-200° /но не больше/ песчаную баню, где их нагревают до кипения и кипятят в течение 5 минут. Для предотвращения упаривания жидкости горло колб закрывают колпачками - холодильничками. Одновременно ставится контрольный опыт с одной сернохромовой смесью, с которой проделываются те же операции / и в тех же условиях /, что и с исследуемой водой. После кипячения на бане колбы охлаждают в течение 20-30 минут, затем нижняя часть колпачков-холодильничков обмывается небольшими порциями дистиллированной воды, содержимое колб разбавляют дистиллированной водой в отношении 1 :5 и пере-

носят в большие конические колбы /емкостью 400-500 мл/, содержащие 100-150 мл дистиллированной воды. Титрование остаточной сернохромовой смеси производят 0,2 н. раствором соли Мора в присутствии дифениламина /7 капель = 1,8 мл/ как индикатора, в конце титрования раствор соли Мора прибавляют по каплям, чтобы сделать переход окраски индикатора резким, в колбы добавляют 2 мл фосфорной кислоты, устраняющей влияние ионов окисного железа. Разность между израсходованными количествами соли Мора, пошедшей на титрование контрольного раствора сернохромовой смеси и остаточного количества ее в опытах с исследуемой водой, дает количество сернохромовой смеси, пошедшей на окисление органического вещества. Умножая эту величину на поправочный коэффициент 0,2 н. раствора соли Мора и на 1,6 /1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 1,6 мг кислорода/, получают величину бихроматной окисляемости в миллиграммах кислорода в определяемом объеме и далее рассчитывают на 1 л.

Устранение раскисляющей роли хлоридов /при наличии их в воде/ достигается путем внесения в упариваемую пробу сернокислого серебра /в небольшом избытке от теоретически вычисленного по наличию хлоридов в исследуемом объеме/. При наличии хлор-иона не более 50 мг в определении удается получить результаты с точностью +3-4%. При большом содержании хлоридов ошибка возрастает.

Для определения окисляемости природных вод, содержащих органические вещества в количестве 2 мг и менее, рекомендуется пользоваться следующим вариантом изложенного метода. Принцип метода остается прежним. Уменьшают объем сернохромовой смеси /2 мл вместо 10 мл/, количество катализатора /40-50 мг на определение вместо 100 мг/, количество индикатора дифениламина /3 капли вместо 7 капель/ изменяют концентрацию раствора соли Мора /0,1 н. вместо

0,2 н./ и условия нагревания: песчаная баня с температурой 180-200° заменяется солевой баней с температурой 115-120° /насыщенный раствор азотнокислого натрия/, продолжительность нагревания удлиняется до часа. Конические колбочки заменяются обыкновенными пробирками с вставленными в них колпачками-холодильничками. Соответственно уменьшению объема реактивов уменьшаются размеры колб, в которых происходит титрование, а также объем прибавляемой дистиллированной воды.

7. Растворенный кислород.

О выемке проб на содержание растворенного кислорода говорилось уже в главе I /Отбор и консервация проб воды, их анализ/.

Кислород фиксируется тотчас по взятии пробы на месте. Для этого, вынув пробку, из специальных пипеток с длинными носиками, погружая концы их почти до дна склянки, вливают из одной пипетки 1 мл раствора сернистого /хлористого/ марганца и из другой пипетки 1 мл щелочного раствора йодистого калия; вновь закрывают склянку, перебалтывают плавными движениями около 15 раз и оставляют в покое до тех пор, пока образовавшийся осадок окиси и закиси марганца не осядет.

Предложенный Винклером метод определения растворенного в воде кислорода применим лишь для чистых вод; в загрязненных водах применяют модификации метода. При содержании в 1 л воды азота нитритов меньше 0,1 мг, окисного железа менее 10 мг, активного хлора до 0,3 мг и при окисляемости до 15 мг кислорода /обусловленной наличием гуминовых соединений или окисленных органических веществ хозяйственно-фекальных вод/ применим еще прямой метод Винклера.

Р е а к т и в ы .

1. Йодистый калий; реактив должен быть проверен, так как нередко бывает загрязнен йодатом. С этой целью к 10 мл дистиллированной воды прибавляют 1 мл 10% раствора йодистого калия, 0,5 мл разбавленной соляной кислоты и 0,2 мл крахмального раствора. В течение 10 минут не должно образоваться заметного голубого окрашивания, в противном случае йодистый калий должен быть очищен, для чего удобен следующий метод: раствор йодистого калия нужной концентрации наливают в склянку с притертой пробкой, продувают легочным воздухом для насыщения углекислотой и оставляют в темном месте на 1-2 суток. После пожелтения раствора, вследствие выделения йода, к раствору прибавляют немного картофельного /только картофельного! / крахмала, растертого в ступке в 5-10 мл воды. Раствор йодистого калия встряхивают в течение минуты и фильтруют через плотный складчатый фильтр. Если очищенный таким образом, раствор йодистого калия при стоянии вновь желтеет, то операция очистки должна быть повторена. Очищенный таким образом, йодистый калий пригоден для анализа.

2. Раствор сульфата или хлорида марганца: растворяют 480 г $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ или 425 г $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ в воде и разбавляют до 1 л; если раствор мутный, то его надо профильтровать. Также необходимо его испытать на чистоту /отсутствие окисного железа/, для чего производят испытание, как это было описано выше для йодистого калия. При посинении исследуемого раствора его очищают, для чего на каждые 100 мл раствора добавляют 0,5 г химически чистой соды и раствор оставляют стоять на 24 часа, после чего выпавший осадок отфильтровывают.

3. Щелочный раствор йодистого калия: растворяют 700 г едкого кали или 500 г едкого натра и 150 г йодистого калия в воде и разбавляют до 1 л. Эти реактивы также испытывают на чистоту, как это было описано выше, причем разбавленный раствор щелочи подкисляют большим количеством кислоты. В случае понижения исследуемых растворов производят очистку от находящихся в них нитритов. Для этого 250 г химически чистого едкого натра растворяют в 200 мл дистиллированной воды, раствор кипятят с крупинками металлического алюминия, охлаждают, отстаивают в закрытой склянке и осторожно сливают, не взмучивая осадка. Очищенные растворы йодистого калия и едкого натра в соответствующих количествах сливают вместе в мерный цилиндр и доводят до нужного объема.

4. Раствор химически чистой соляной кислоты /1 : 1 по объему/ или раствор химически чистой серной кислоты /1:3 по объему/.

5. Тиосульфат, 0,02 н. раствор готовят разбавлением 0,2 н. раствора. Для приготовления последнего растворяют 50 г химически чистого кристаллического тиосульфата в воде и разбавляют до 1 л свежeproкипяченной и остуженной дистиллированной водой, для предохранения от развития микроорганизмов к раствору добавляют 1 мл хлороформа. Каждый миллилитр 0,02 н. раствора эквивалентен 0,16 мг кислорода или 0,1116 см³ кислорода при 0° и 760 мм давления.

6. Йодат калия; 0,02 н. раствор, готовят разбавлением в калиброванной мерной колбе 0,2 н. раствора. Для приготовления последнего растворяют 7,1340 г йодата калия в 1 л дистиллированной воды. Продажную химически чистую соль перекристаллизовывают из водного раствора и высушивают при 180°.

Таблица 10

Растворимость кислорода в дистиллированной воде при 760 мм давления сухой атмосферы и парциальном давлении кислорода, равном 20,9% / в миллиграммах на 1 л /

	0°	0,1°	0,2°	0,3°	0,4°	0,5°	0,6°	0,7°	0,8°	0,9°
0°	14,70	14,66	14,62	14,58	14,54	14,50	14,46	14,42	14,38	14,34
1°	14,30	14,26	14,23	14,19	14,15	14,11	14,07	14,03	14,00	13,96
2°	13,92	13,88	13,85	13,81	13,78	13,74	13,70	13,67	13,63	13,60
3°	13,56	13,53	13,49	13,46	13,42	13,39	13,36	13,32	13,29	13,25
4°	13,22	13,19	13,15	13,12	13,09	13,05	13,02	12,99	12,96	12,92
5°	12,89	12,86	12,83	12,80	12,77	12,73	12,70	12,67	12,64	12,61
6°	12,58	12,55	12,52	12,49	12,46	12,43	12,41	12,38	12,35	12,32
7°	12,29	12,26	12,23	12,20	12,17	12,14	12,12	12,09	12,06	12,03
8°	12,00	11,97	11,95	11,92	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,76
9°	11,73	11,70	11,68	11,65	11,63	11,60	11,57	11,55	11,52	11,50
10°	11,47	11,45	11,42	11,40	11,37	11,35	11,33	11,30	11,28	11,25
11°	11,23	11,21	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,06	11,04	11,01
12°	10,99	10,97	10,94	10,92	10,90	10,87	10,85	10,83	10,81	10,78
13°	10,76	10,74	10,72	10,69	10,67	10,65	10,63	10,61	10,58	10,56
14°	10,54	10,52	10,50	10,48	10,46	10,43	10,41	10,39	10,37	10,35
15°	10,33	10,31	10,29	10,27	10,25	10,23	10,21	10,19	10,17	10,15
16°	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95
17°	9,93	9,91	9,89	9,87	9,85	9,83	9,82	9,80	9,78	9,76
18°	9,74	9,72	9,70	9,69	9,67	9,65	9,63	9,61	9,60	9,58
19°	9,56	9,54	9,53	9,51	9,49	9,47	9,46	9,44	9,42	9,41
20°	9,39	9,37	9,36	9,34	9,33	9,31	9,29	9,28	9,26	9,25

7. Двуххромовокислый калий; 0,02 н.раствор, готовят разбавлением 0,2 н.раствора. Для приготовления последнего растворяют 9,8060 г двуххромовокислого калия в 1 д дистиллированной воды. Продажную химически чистую соль перекристаллизовывают трижды из воды и сушат до постоянного веса при 180-200°.

8. Раствор крахмала. 0,5 г. крахмала разбалтывают в холодной воде и приливают при помешивании смесь к 100 мл кипящей воды, кипятят несколько минут, дают отстояться в течение ночи и на следующий день отбирают прозрачную жидкость; для консервации прибавляют на 100 мл раствора крахмала 0,125 г салициловой кислоты, растворенной в малом количестве воды.

Установку титра 0,02 н. тиосульфата производят время от времени следующим образом: в колбу всыпают 0,5 г чистого йодистого калия, растворяют в 2 мл воды, прибавляют сначала 0,5 мл серной кислоты /1:3/, затем 25 мл 0,02 н.раствора йодата калия, перемешивают и добавляют 200 мл дистиллированной воды; выделившийся йод титруют устанавливаемым раствором тиосульфата в присутствии 1 мл раствора крахмала, прибавленного под конец титрования.

Для контроля необходимо дополнительная установка титра тиосульфата с бихроматом калия; она выполняется таким же образом за исключением того, что подкисляют не 0,5 мл, а 1,5 мл раствора серной кислоты.

О п р е д е л е н и е . После того как смесь гидратов окиси и закиси марганца осела на дно /при фиксации кислорода/, для растворения осадка вносят 3 мл раствора серной кислоты или

5 мл раствора соляной кислоты и перемешивают путем перебалтывания. Содержимое склянки переливают в колбу, споласкивают дистиллированной водой и жидкость титруют 0,02 н. раствором тиосульфата, под конец титрования прибавляя в качестве индикатора 1 мл крахмального раствора. Титруют до исчезновения синей окраски. Указанные растворы реактивов рассчитаны на объем кислородных склянок емкостью 150 мл. Если кислородные склянки имеют объем 100 мл и меньше, то вносят по 0,5 мл раствора соли марганца и щелочного раствора йодистого калия; для растворения осадка вносят 1,5 мл серной или 2,5 мл соляной кислоты. Хранение склянок с осадком до титрования не должно превышать одни сутки.

Для вычисления содержания кислорода /х/ пользуются следующей формулой:

$$X = \frac{0,16 \cdot K \cdot n \cdot 1000}{v_1 - v_2} \text{ мг/л,}$$

где: n - количество 0,02 н. раствора тиосульфата в миллилитрах,
 v_1 - объем взятой для исследования склянки в миллилитрах,
 v_2 - объем взятых реактивов /2 мл/, K - поправочный коэффициент раствора тиосульфата.

Для перечисления растворенного кислорода, выраженного в миллиграммах на 1 л, в кубические сантиметры число миллиграммов следует разделить на вес 1 см³ кислорода, т.е. на 1,429.

Данные о растворимости кислорода в миллиграммах на 1 л дистиллированной воды, при разных температурах при 760 мм атмосферного давления и парциальном давлении кислорода, равном 20,90% (т.е. для сухой атмосферы) приводятся в табл. 10).

Так называемую степень насыщения кислорода находят путем деления найденной величины содержания кислорода на величину приведенную в указанной таблице 10, соответствующую температуре

воды и умножают на 100.

8. Биохимическое потребление кислорода /БПК/

Биохимическое потребление кислорода исследуемой воды представляет собой, то количество растворенного кислорода /в мг/л/, которое требуется для окисления и стабилизации легко окисляющегося органического вещества в аэробных условиях в результате протекающих биохимических процессов.

Расход кислорода на нитрификацию, которая обычно является стадией, последующей за окислением органического вещества не входит в величину БПК.

Для правильной оценки получаемых величин БПК, полезно их сопоставлять с окисляемостью.

Р е а к т и в ы .

1. Для разбавления загрязненных вод применяют дистиллированную воду, не содержащую железа, меди, активного хлора, аммиака, нитритов, нитратов. В качестве источника питательных солей для микроорганизмов в нее вносят в расчете на 1 л по 1 мл нижеследующих растворов. Такую воду готовят заранее и хранят ее в закрытой склянке без доступа света.

а/ Фосфатный буферный раствор: растворяют 8,5 г KH_2PO_4 , 21,75 г K_2HPO_4 , 33,4 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,7 г NH_4Cl в дистиллированной воде и доводят до 1 л; pH этого раствора $\approx 7,2$.

б/ Раствор сернокислого магния: растворяют семиводный сернокислый магний /22,5 г/ в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

в/ Раствор хлористого кальция: растворяют 27,5 г безводного хлористого кальция в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

г/ Раствор хлорного железа: растворяют 0,25 г шестиводного хлорного железа в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

2. Все те растворы, которые употребляют при определении растворенного кислорода (см. соответствующий раздел).

А П П А Р А Т У Р А.

1. Инкубационные склянки емкостью 150-250 мл с хорошо притертыми пробками, калиброванные, очищенные хромовой смесью и вымыты (т.е. обычные кислородные склянки).

2. Для устранения потери или добавочного поглощения кислорода во время инкубации требуется надежная укупорка, для этого на края горла надевается отрезок широкой резиновой трубки, образующей резервуарчик, заполняемый водой при наполнении склянки; при закрывании пробки резиновая горжетка остается наполненной водой.

3. Термостат на 20° , регулируемый в пределах $\pm 1^{\circ}$.
О п р е д е л е н и е .

Исследуемую воду в лаборатории переливают в колбу и доводят до 20° путем нагревания на водяной бане или охлаждения, после чего взбалтывают в течение минуты для насыщения воздухом (в случае недонасыщения) или для удаления излишка воздуха (в случае перенасыщения). Дав выйти пузырькам воздуха, с помощью сифона наливают 2 склянки с притертыми пробками до краев резиновой горжетки; в одну из них добавляют реактивы и определяют растворенный кислород с теми предосторожностями, которые отмечены в разделе "Растворенный кислород".

Другая склянка с исследуемой водой (инкубационная) ставится в термостат (закрытый от света) при 20° на 5 суток, по прошествии которых в ней определяют оставшийся растворенный кислород. Разность между этими двумя определениями, пересчитанная на 1 л, дает величину кислорода, пошедшего на окисление органических веществ в исследуемой воде в течение 5 суток.

Для большей достоверности получаемых результатов рекомендуется на инкубацию параллельно ставить 2-3 склянки, из найденных величин вычисляют среднюю. Если нужно получить данные по полному БПК, то дополнительно определяют БПК за 2, 3, 4, 6 и 10 суток. Более короткие сроки наблюдения также желательны для контроля за нитрификацией. Если количество нитритов увеличивается до 0,05 мг/л по сравнению с исходной водой, то определение БПК прекращают.

Контроль за нитрификацией проводится следующим образом. Прежде чем внести кислородные реактивы в инкубационную склянку, из нее осторожно пипеткой отбирают 1 мл воды в пробирку с 9 мл дистиллированной воды; содержание нитритов определяют приблизительно, как это описано в разделе, "Азот нитритов", и полученную величину увеличивают в 10 раз. Следует иметь в виду, что на образование 0,1 мг азота нитритов затрачивается 0,34 мг кислорода и на образование азота нитратов 0,46 кислорода.

Так как при анализе загрязненных вод растворенного кислорода может не хватить для покрытия всей потребнос-

ти воды в кислороде, то указанные воды необходимо перед началом определения разбавлять специально заготовленной водой (см. реактивы). Разбавление должно быть таким, чтобы убыль кислорода за 5 суток была не менее 4 мг/л и, чтобы остаток его по истечении этого времени не был ниже 2 мг/л. Когда величина БПК в исследуемой воде совершенно неизвестна, необходимо делать несколько разбавлений: например, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, потребность в больших разбавлениях может встретиться лишь в случае сильно загрязненных рек (необходимое разбавление в таких случаях можно приблизительно установить по окисляемости: кратность разведения составляет 3/4 от величины кислорода перманганатной окисляемости). Разбавленную пробу воды аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как это было указано выше. Для контроля необходимо производить определение БПК самой разбавляющей воды (оно не должно превышать 0,3 мг O₂/л); полученную поправку вычитают из найденной величины БПК разбавленной воды. Окончательную величину БПК исходной воды получают путем умножения на разведение. Исследуемая вода должна иметь активную реакцию в пределах pH = 6,5-8,5; в противном случае необходима предварительная нейтрализация воды соляной кислотой или щелочью. В водах, содержащих токсические вещества, результаты определения БПК ненадежны; в этом случае производят многократное разбавление воды и принимают полученное наибольшее значение БПК (с учетом разведения).

9. Нефть.

Довольно чувствительным, хотя и ненадежным, способом определения нефти в водоеме является определение ее по запаху, ощущаемому обычно уже при содержании нефти в воде в десятых долях миллиграмма на 1 л.

Описанный ниже метод дает возможность суммарного определения эфирнорастворимых веществ, которые при загрязнении водоемов сточными водами нефтезаводов в значительной мере могут быть отнесены к нефтепродуктам.

Р е а к т и в ы.

1. Петролейный эфир с температурой кипения 50° ; может применяться также этиловый эфир и хлороформ;

2. Хлористый кальций, свежeproкаленный.

О п р е д е л е н и е. В литровую делительную воронку наливают 1 л исследуемой воды, прибавляют 20 мл эфира, взбалтывают и дают отстояться 20-30 минут. Затем воду переливают в другую делительную воронку, а эфирную вытяжку - в колбочку. Прибавляют новую порцию эфира (20 мл) в воду и снова взбалтывают и т.д. Повторяют эту операцию 4-5 раз. Для удаления воды из эфирной вытяжки прибавляют туда около 5 г свежeproкаленного хлористого кальция и оставляют пробу на 12 часов. Затем фильтруют эфир через обезжиренный фильтр во взвешенную колбочку объемом 50 мл, отгоняют эфир, сушат один час в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают: содержание эфирно-растворимых веществ выражают в миллиграммах на 1 л по разности между последним и предварительным взвешиванием колбочки.

Определение малых количеств нефти в воде.

Р е а к т и в ы.

- 1/ Сернокислый алюминий, 5% раствор;
- 2/ Аммиак, 10 % раствор;
- 3/ Серная кислота 3 %;
- 4/ Эфир петролейный, перегнаный при температуре 40-45°.
- 5/ Кальций хлористый, свежепрокаленный или сернокислый натрий.

О п р е д е л е н и е. К 3-5 л нефилътрированной воды добавляют 10-15 мл 5% раствора сернокислого алюминия. Воду осторожно перемешивают и подщелачивают 10% раствором аммиака до щелочной реакции (рН = 8,5-9). Затем бутылку с исследуемой водой ставят в теплую воду (50-55°) для ускорения образования хлопьев на 2-3 часа и затем оставляют стоять на 12 часов.

После отстаивания сифонируют прозрачный слой воды, а осадок в бутылке растворяют в 3 % серной кислоте. Раствор переносят в делительную воронку и извлекают из раствора нефть эфиром до обесцвечивания эфирного слоя. Эфирную вытяжку обезвоживают свежепрокаленным хлористым кальцием или сернокислым натрием в течение 12 часов и фильтруют ее во взвешенную маленькую колбочку объемом около 50 мл. Далее ведут определение, таким образом, как и при первом способе.

При определении нефти и нефтепродуктов описанным способом происходит улетучивание легких фракций.

10. Фенолы /летучие/.

В понятие "Фенолы" входит группа производных бензола, отгоняющихся с водяным паром. Весьма незначительное количество летучих фенолов ухудшают качество воды, в особенности при хлорировании. Поэтому в воде, используемой для хозяйственно-питьевого водоснабжения, допускается содержание их лишь 0,001 мг в 1 л воды.

При содержании фенолов более 10 мг/л, что встречается только в очень загрязненных водоемах, можно вести определение йодометрически после бромирования отгона избытком брома. Малые количества от 0,02 мг/л определяются колориметрически (метод будет подробно описан во второй части инструкции "Методы санитарно-химического анализа сточных вод").

Консервирование пробы. В слабых растворах происходят довольно быстрые изменения содержания летучих фенолов. Поэтому определения должны проводиться не позже чем через 4 часа после выемки пробы. Изменения содержания фенолов задерживается при прибавлении едкой щелочи по 5 г на 1 л. (Щелочь не применима для консервации сланцевых фенолов, основную массу которых составляют нелетучие фенолы, в щелочной среде окисляющиеся). Проба консервируется также прибавкой 1 г сульфата меди на 1 л, но не более чем на 24 часа.

Определение фенолов с диазотированной сульфаниловой кислотой. Метод основан на образовании желтоокрашенных про-

дуктов реакции с фенолятом натрия. Определению мешают метиловый спирт при содержании более 3 мг/л и ацетон при концентрации более 10 мг/л, отгоняющиеся в дистиллят и дающие окрашенные продукты.

Метод пригоден для определения содержания фенола до 2 мг/л. Интенсивность и оттенки окрашенных продуктов реакций зависят от состава гомологов фенола, перешедших в дистиллят, поэтому возможны затруднения при колориметрировании. В таких случаях может оказаться полезным приготовление стандарта не на чистом растворе фенола, а на отгоне из стоков, загрязняющих водоем. Содержание фенолов в отгоне определяется методом бромирования.

Р е а к т и в н.

1. Раствор бромида калия, 6 г бромистого калия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

2. Раствор бромата калия, сантиномальный; 1,67 г бромата калия растворяют и доводят дистиллированной водой до 1 л.

3. Тиосульфат 0,05 н.раствор;

4. Сульфаниловая кислота, раствор: 1,91 г перекристаллизованной сульфаниловой кислоты растворяют в 250 мл дистиллированной воды.

5. Серная кислота, разбавленная, один об'ем крепкой серной кислоты осторожно приливает к трем об'емам дистиллированной воды.

6. Нитрит натрия, раствор 0,85 г химически чистого нитрита натрия растворяют в 250 мл дистиллированной воды.

7. Диазотированная сульфаниловая кислота готовится каждый раз перед употреблением. Пять об"емов сульфаниловой кислоты (реактив 4) смешивают при охлаждении с одним об"емом разбавленной серной кислоты (реактив 5) и пяти об"емами раствора нитрита натрия (реактив 6).

8. Основной стандартный раствор фенола: 1 г фенола растворяют в 1 л дистиллированной воды, 1 мл этого раствора содержит 1 мг фенола. Точный титр раствора устанавливается при помощи йодометрического определения. В коническую колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой приливают 100 мл дистиллированной воды и вносят 30 мл раствора фенола, добавляют 25 мл раствора бромата калия (реактив 2), 2,5 мл раствора бромида калия (реактив 1) и 10 мл разбавленной серной кислоты, закрывают пробкой и оставляют стоять 30 минут. Затем прибавляют 1 г сухого йодистого калия, снова закрывают притертой пробкой и через 5 минут титруют раствором тиосульфата натрия, прибавив раствор крахмала. Для контроля в такую же колбу берут 30 мл дистиллированной воды, добавляют те же количества бромата калия, бромида калия и серной кислоты, прибавляют 1 г йодистого калия и через 5 минут титруют раствором тиосульфата натрия.

Разность между количеством 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование раствора фенола и количеством тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольной пробы, умноженной на 0,784, соответствует содержанию фенола в миллиграммах во взятом об"еме раствора.

9. Едкий натр, 10 % раствор.

О п р е д е л е н и е. Берут для анализа количество воды, которое содержит примерно около 0,1 мг фенола, подкисляют 5 мл серной кислоты (реактив 5), переносят в колбу для отгона (см.рис.3 на стр. 21) и отгоняют 200 мл. Проверяют полноту отгона фенола, собрав в пробирку несколько миллиметров отгона, прибавлением диазосмеси; 100 мл отгона переносят в цилиндр с меткой на 100 мл, прибавляют 2,5 мл диазотированной сульфаниловой кислоты (реактив 7) и 2,5 мл раствора едкого натра (реактив 9). Через 5 минут производят сравнение с одновременно приготовленной шкалой стандартов.

Приготовление шкалы. Непосредственно перед определением готовят рабочий стандартный раствор, беря 10 мл основного стандартного раствора (реактив 8) и доводя его в мерной колбе до 1 л. Один миллиметр этого раствора содержит 0,01 мг фенола. Для приготовления шкалы берут от 1 до 10 мл в 10 цилиндров емкостью 100 мл и добавляют те же реактивы, что и в исследуемый раствор, доводя предварительно об'ем раствора дистиллированной водой до 100 мл.

Можно пользоваться постоянной шкалой, приготовленной из хлороплатината калия. Для этого 2 г хлороплатината калия растворяют в 100 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Шкалу получают, беря указанные в таблице количества приготовленного раствора хлороплатината и доводя их до 50 мл дистиллированной водой.

Таблица II

Постоянная шкала для определения фенола

Раствор хлороплатината калия, мл	Количество фенола, мг
1,5	0,000
2,2	0,001
3,8	0,003
4,5	0,005
5,5	0,007
7,0	0,010
10,0	0,020
17,0	0,030

Содержание фенола (X) в исследованном образце вычисляют по формуле :

$$X = \frac{n \cdot V_2 \cdot 1000}{c \cdot V_1} \text{ мг/л,}$$

где: n - количество фенола в цилиндре шкалы, окраска которого совпадает с исследуемым образцом воды, в миллиграммах; V_2 - объем отгона в миллилитрах; c - объем отгона, взятый для колориметрического определения, в миллилитрах; V_1 - объем пробы воды, взятой для отгона, в миллилитрах. Определения можно проводить в цилиндрах Генера.

II. Щелочность

A. Определение со смешанным индикатором

Р е а к т и в ы.

1/ Соляная кислота, 0,1 н.раствор.

2/ Фенолфталеин, 1% раствор.

3/ Смешанный индикатор - 1 г метилового оранжевого и 2,5 г индигокармина растворяют и доводят до 1 л дистиллированной водой.

О п р е д е л е н и е. К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина. При проявлении розовой окраски воду титруют 0,1 н.раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Затем в те же пробу добавляют 5 капель смешанного индикатора и продолжают титрование 0,1 н.раствором соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. При титровании зеленый цвет от одной капли переходит сначала в серый, а затем от следующей капли в фиолетовый цвет. Титрование считается законченным при переходе окраски в фиолетовый цвет. Записывают число миллилитров 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованных на титрование с фенолфталеином, и общее число миллилитров 0,1 н.раствора соляной кислоты, израсходованных на все титрование (с фенолфталеином и смешанным индикатором).

Для устранения влияния углекислоты пробу, оттитрованную со смешанным индикатором до перехода окраски, проду-

вают воздухом в течение 3-5 минут. Если при этом возвращается первоначальная окраска, то пробу дополнительно титруют до изменения окраски. После этого вновь продувают пробу воздухом и в случае изменения окраски опять оттитровывают. Титрование считают законченным, если окраска после продувания не меняется.

Б. Определение о метиловым оранжевым индикатором.

Р е а к т и в ы :

1/ Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

2/ Метиловый оранжевый индикатор, 0,05% раствор - 0,5 г. в 1 л воды.

3/ Фенолфталеин, 1% раствор - 1 г фенолфталеина растворяют в 100 мл 50% спирта.

О п р е д е л е н и е . 100 мл исследуемой воды помещают в коническую колбу, прибавляют три капли метилового оранжевого индикатора и титруют соляной кислотой до заметного перехода окраски. Для того, чтобы заметить изменение окраски, ставят рядом контроль с той же водой и 3 каплями метилового оранжевого индикатора. Титрование ведут на белом фоне. Изменение окраски происходит несколько ранее полного оттитрования бикарбонатов за счет влияния на метиловый оранжевый индикатор углекислоты, освободившейся при разрушении бикарбонатов. Это влияние тем больше, чем выше щелочность воды. Необходимо, поэтому вводить поправку на влияние углекислоты, увеличивая величину щелочности на 4%. Щелочность воды выражают в миллилитрах нормальной кислоты, что отвечает миллиграмм-эквивалентам /мг-экв/ иона (HCO_3).

Щелочность (X) вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot K \cdot 1,04 \text{ мг-экв};$$

где: a - количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование 100 мл воды, в миллилитрах.

K - поправочный коэффициент титра кислоты; 1,04 - поправочный коэффициент на влияние углекислоты.

Умножив величину щелочности на 2,8, получают величину карбонатной жесткости в градусах (для вод, не содержащих щелочей).

Для перечисления величины щелочности на содержание бикарбонатного иона в миллиграммах на 1 л, величину щелочности, выраженную в миллилитрах, умножают на 61,02.

В том случае, если имеется наличие карбонатов и гидроксидов, до титрования с метиловым оранжевым индикатором воду оттитровывают с фенолфталеином. 100 мл воды помещают в коническую колбу, прибавляют 3 капли фенолфталеина. В присутствии карбонатов и гидроксидов появляется розовое окрашивание. Титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения окрашивания. Записывают число миллилитров кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином. Затем в той же колбе продолжают титрование с метиловым оранжевым индикатором, как описано выше. Записывают количество миллилитров кислоты, израсходованной на титрование, включая и расход на титрование с фенолфталеином.

12. Жесткость.

А. Общая жесткость.

Комплексометрический метод определения жесткости.

Натриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилон-Б) с ионами двухвалентных металлов образует очень прочные комплексы. Это свойство трилона-Б используется для определения жесткости.

Р е а к т и в ы:

1. Титрованный 0,1 н. раствор трилона-Б. Для приготовления 0,1 н раствора трилона Б берут 18,613 г двухзамещенной натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты, содержащей две молекулы воды. Отвешенный трилон растворяют в дистиллированной воде, не содержащей меди. Если раствор получился мутным - профильтровывают, доводят до 1 л и хорошо перемешивают. Раствор трилона может храниться несколько месяцев. Установка титра трилона может быть произведена по смеси солей кальция и магния, для чего готовят 0,1 н. раствор кальция, отвешивая 5,005 г химически чистого углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 110° в течение часа. Растворяют перенесенную в литровую колбу навеску, прибавив 8-9 мл крепкой соляной кислоты и по окончании реакции в колбу осторожно по каплям добавляют еще соляную кислоту до полного растворения карбоната.

Для приготовления 0,1 н раствора магния отвешивают, 13,325 г химически чистого семиводного сульфата магния и

ают в литровой колбе, нормальность раствора серного магния проверяют весовым способом. Во избежание гидролиза в раствор добавляют 5-6 капель крепкой серной кислоты. Берут 750 мл 0,1 н. раствора хлористого кальция и 250 мл 0,1 н. раствора сернистого магния и по этой смеси в которой соотношение солей кальция и магния близко к встречающемуся в природных водах, устанавливают титр трилона.

Объем пипеткой 100 мл смешанного раствора, его вносят в коническую колбу, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, затем 5-7 капель раствора индикатора эриохрома черного, хорошо перемешивают и медленно титруют раствором трилона Б до перехода красного цвета в фиолетовый.

Для определения жесткости воды применяют 0,02 и 0,01 н. растворы трилона, приготовляемые путем разбавления 0,1 н. раствора трилона. 0,02 н. раствор трилона может быть приготовлен путем отвешивания 3,75 г трилона, растворения в дистиллированной воде и доведением объема до 1 л с последующей проверкой титра. Из-за гидроскопичности солей магния необходима проверка титра последних.

Исходная смесь готовится смешением 100 мл 20% раствора химически чистого хлористого аммония со 100 мл концентрированного раствора химически чистого аммиака; полученная смесь разбавляется дистиллированной водой до 1 л.

Раствор индикатора: 0,5 г эриохрома черного (ЕТ-00) или хромогена черного или кислотного хром темно-синего

го растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора и доводят до 100 мл 90° этиловым спиртом.

О п р е д е л е н и е . Берут 100 мл или менее/50,25,10 мл в зависимости от жесткости воды/ исследуемой воды, с тем, чтобы во взятом объеме воды содержалось не более 0,5 мг-экв. кальция и магния. Если взято менее 100 мл, доводят объем пробы до 100 мл в конической колбе емкостью 250 мл прибавлением соответствующего количества дистиллированной воды, вносят в колбу 5 мл аммиачной смеси и 7-8 капель раствора индикатора. Перемешивают содержимое колбы и титруют 0,02 н раствором трилона до полного исчезновения красноватого оттенка. Последние капли прибавляют с интервалом в 1-2 секунды. Полезно при титровании поставить рядом заведомо перетитрованную пробу для сравнения. Жесткость воды (х) кальция и магния рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{K \cdot 0,02 \cdot n \cdot 1000}{V} \text{ мг/экв/л,}$$

где: К - поправочный коэффициент к 0,02 н. раствору трилона; V - объем пробы воды, взятой для определения, в миллилитрах, n - количество трилона, израсходованное на титрование пробы, в миллилитрах.

Б. Жесткость устранимая и постоянная

Р е а к т и в н ы : См. "Общая жесткость".

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

Устраняемая и постоянная жесткость может быть определена и на основании уменьшения щелочности воды после кипячения. В этом случае устранимую жесткость (v) вычисляют по формуле:

$$v = (n - n_1) \cdot K ,$$

постоянную жесткость (C) по формуле:

$$C = a - v ,$$

где: n и n_1 - щелочность в миллиграмм-эквивалентах /миллилитрах/ нормальной кислоты на 1 л воды до и после кипячения; K - поправочный коэффициент кислоты; a - общая жесткость в миллиграмм-эквивалентах.

Общую жесткость прокипяченной воды (постоянная жесткость) определяют следующим образом: в 0,75 л колбе, хорошо выщелочной кипятят с обратным холодильником в течение часа около 0,5 л исследуемой воды. По окончании кипячения колбу быстро охлаждают под током холодной воды и отфильтровывают через промытый и высушенный фильтр около 200 мл, из которых отмеривают 100 мл и определяют общую жесткость. Разница между жесткостью сырой и кипяченой воды дает величину устранимой жесткости. Причина уменьшения жесткости при кипячении заключается в выпадении карбоната кальция (с примесью магния), образующегося в результате распада бикарбоната. Это происходит вследствие удаления из воды при кипячении растворенной свободной углекислоты и уголекислоты, освобождающейся в процессе диссоциации бикарбонатов. При кипячении устраняется, выпадая в виде нерастворимого карбоната кальция, преимущественно та часть

карбонатной жесткости, которая состояла из бикарбоната кальция, так как углекислый кальций гораздо менее растворим в отсутствии свободной углекислоты (в 1 л растворимо около 16 мг CaCO_3 , что соответствует 0,3 мг/-экв. жесткости), чем сравнительно легко растворимый углекислый магний. Таким образом, устранимую жесткость нельзя приравнять к карбонатной, как это иногда делают. При большом количестве бикарбоната магния разница между устранимой и карбонатной жесткостью сказывается особенно заметно.

13. Сухой остаток.

Для характеристики общего количества растворенных в воде соединений определяют сухой остаток воды. Определение сухого остатка, помимо характеристики общего содержания растворенных в воде веществ, может служить для проверки качества анализа, так как при правильном анализе сумма найденных при отдельных определениях веществ должна быть близка к величине сухого остатка. Определение сухого остатка в маломинерализованных водах не представляет трудностей, но сильно осложняется при наличии в воде больших количеств сульфатов и хлоридов кальция и магния. В таких случаях прибегают к прибавке соды для перевода названных солей в карбонаты.

Определение сухого остатка высушиванием
без добавки соды.

250-300 мл исследуемой воды фильтруют через беззольный фильтр (синяя лента), выпаривают досуха на водяной бане в платиновой или кварцевой чашке, высушенной пред-

варительно до постоянного веса в термостате при температуре 110°.

ПРИМЕЧАНИЕ: При прозрачности воды более 30 см по шрифту можно проводить определение в натуральной воде без фильтрации.

Чашку с выпариванным сухим остатком сушат до постоянного веса при 110°. Расчет определения сухого остатка (x) производят по следующей формуле:

$$X = \frac{n - n_1 \cdot 1000}{v} \text{ мг/л,}$$

где: n - вес чашки с осадком в миллиграммах;

n₁ - вес пустой чашки в миллиграммах; v - объем воды, взятой для определения, в миллилитрах.

Определение сухого остатка с добавкой соды.

Р е а к т и в ы. Сода, 1% раствор: 10 г безводной соды растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

О п р е д е л е н и е. 250-300 мл исследуемой воды, фильтрованной через беззольный фильтр (синяя лента), выпаривают на водяной бане досуха в высушенной до постоянного веса при температуре 150° платиновой или кварцевой чашке. При выпаривании вносят в воду точно 25 мл 1% раствора соды. Выпаренный с содой сухой остаток высушивают до постоянного веса при температуре 150°. Количество сухого остатка во вводимом растворе соды определяют в 2-3 контрольных опытах, высушивая в чашках при той же температуре 25 мл раствора соды. Вычисление содержания сухого остатка (x) производят по формуле:

$$X = \frac{(n - n_1 - n_2) \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где: n - вес чашки с осадком в миллиграммах, n_1 - вес пустой чашки в миллиграммах, n_2 - вес сухого остатка во введенном объеме соды в миллиграммах; V - объем воды, взятой для определения, в миллилитрах.

14. Кальций

/определение иона кальция/

Р е а к т и в ы:

1/ Трилон Б, 0,02 н.раствор. Для приготовления 0,02 н. раствора берут 3,75 г трилона, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Приготовление раствора и установка титра см. "Общая жесткость".

2/ Индикатор на кальции: смесь муренсида с NaCl . Растирают в ступке 0,5 г мурексида с 50 г химически чистого NaCl .

3/ Бумага конго

4/ Едкий натр, 25% раствор

5/ Соляная кислота 0,1 - н.раствор

О п р е д е л е н и е. В коническую колбу емкостью 250мл отбирают такое количество исследуемой воды, в котором будет содержаться не более 0,5 мг-экв жесткости, и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Нейтрализуют воду 0,1 н. раствором соляной кислоты. Для этого в колбу бросают небольшой кусочек бумажки конго и прибавляют по каплям соляную кислоту при постоянном помешивании до перехода окраски бумажки из красной в сиреневую. Бумажку извлекают

стеклянной палочкой и раствор в колбе кипятят в течение 5 минут или в течение этого времени продувают через жидкость воздух с помощью резиновой груши, соединенной с трубкой, наполненной натронной известью для поглощения угольной кислоты, содержащейся в воздухе (В нерабочем состоянии оба конца трубки с натронной известью соединяют резиновой трубкой для предохранения от связывания с CO_2 воздуха: Натронную известь в трубке ежемесячно заменяют свежей порцией). Если раствор кипятился, его охлаждают, закрыв колбу пробкой, соединенной резиновой трубкой с трубкой, наполненной натронной известью.

К холодному раствору прибавляют 1 мл 25%-ного раствора едкого натра и смесь мурексида с NaCl порциями по 30-50 мг с помощью стеклянной лопаточки до тех пор, пока жидкость не окрасится в розовый цвет. Подготовленную таким образом, жидкость титруют 0,02 н. раствором трилона Б в присутствии свидетеля до пере хода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 минут.

Расчет производят по формуле:

$$X = \frac{V \cdot n \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л;}$$

где: x — количество иона кальция в мг-экв/л.

V — количество миллилитров трилона Б нормальности n , израсходованных на титрование V_1 , мл исследуемой воды.

х)
15. Магний

/Определение иона магния/

Ион магния определяют путем расчета. Если в 1 л воды найдено B мг-экв. общей жесткости и B_I мг-экв кальция, то в 1 л. воды содержится:

$$B - B_I = B \text{ мг-экв иона магния.}$$

16. Калий и натрий.

Во многих случаях общее содержание калия и натрия определяется по разности между суммой анионов и катионов, выраженных в миллиграмм-эквивалентах. При переводе на весовые количества, нередко выражают результат в виде натрия, пренебрегая содержанием калия. При вычислении содержания щелочных катионов, разумеется, суммируются все ошибки определений отдельных катионов и анионов.

Весовой метод определения калия и натрия с удалением мешающих соединений

Р е а к т и в ы.

1. Соляная кислота в разведении (1 : 1);
2. Хлористый барий, 10% раствор;
3. Гидрат окиси бария, насыщенный раствор;
4. Аммиачный раствор углекислого аммония (200 г углекислого аммония растворяют в 800 мл воды и доводят до 1 л добавлением аммиака- удельный вес 0,96);
5. Серная кислота в разведении 1 : 3;

х) Весовой метод определения магния описан в книге С.М. Драчева и др. "Приемы санитарного изучения водоемов", М, 1960.

6. Хлорная платина $PtCl_4$, 10% раствор;

7. Этиловый спирт 80%.

О п р е д е л е н и е. В платиновой чашке выпаривают досуха 1-3 л воды, затем сухой остаток умеренно прокачивают для разрушения органических веществ. Остаток смачивают соляной кислотой, упаривают на водяной бане и высушивают в сушильном шкафу при 100° ; эти операции повторяют 3 раза. Затем прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты и 50 мл воды, жидкость с осадком сливают в стакан, нагревают до кипячения и дают отстояться при комнатной температуре. При этом выпадает кремниевая кислота, которую отфильтровывают через беззольный фильтр. В фильтрате осаждают серную кислоту, как при определении сульфатов. Фильтрат после осаждения сульфатов выпаривают досуха, сухой остаток слегка прокачивают для удаления аммонийных солей, так как хлористый аммоний мешает осаждению кальция, бария и магния. Обрабатывают остаток 25-100 мл дистиллированной воды, затем прибавляют небольшое количество насыщенного раствора гидроокиси бария и нагревают до кипения. Через полчаса фильтруют и промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют смеси аммиака и нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость над осадком не просветлеет, после чего фильтруют и промывают. Фильтрат и промывные воды выпаривают досуха и прокачивают в платиновой чашке, доводя дно ее до темно-красного каления для удаления аммонийных солей. Растворяют в нескольких миллилитрах горячей воды, фильтруют и промывают

ваут, сохраняя небольшой объем. Вновь прибавляют аммиачный раствор углекислого аммония и повторяют осаждение и последующие операции до тех пор, пока прибавляемый реактив не перестанет вызывать помутнения. Переносят последний фильтрат в платиновый тигель, прибавляют несколько капель соляной кислоты и выпаривают досуха. Осторожно нагревают для удаления аммиачных солей, под конец усиливая нагревание почти до покраснения. Затем охлаждают и взвешивают /вес а/. Растворяют в дистиллированной воде хлориды калия и натрия, фильтруют через маленький беззольный фильтр, сжигают его в платиновом тигле, по охлаждении взвешивают (вес в). Разность между двумя взвешиваниями (а и в) дает сумму хлоридов калия и натрия.

Отделение калия основано на том, что хлорплатинат калия не растворим в спирте. Для отделения калия к раствору хлоридов калия и натрия прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты и 1 мл хлорной платины на каждые 30 мл суммы хлоридов. Выпаривают до густого сиропа на водяной бане и дают высохнуть при комнатной температуре. Обрабатывают на холоде 80% спиртом, фильтруют и промывают спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет бесцветным. Дают фильтру высохнуть и растворяют осадок на фильтре горячей водой. Раствор выпаривают досуха в платиновой чашке, недолго сушат при 100° и взвешивают, как K_2PtCl_6 . Вес калия составляет 16,03% от полученного веса, а вес хлористого калия - 30,67%. Вычитая из веса суммы хлоридов калия и натрия вес хлористого калия, получают вес хлористого натрия. Вес натрия составляет 39,34% от хлористого натрия.

17. Железо

Определение железа родановым методом

Р е а к т и в ы.

1. Стандартный раствор железа: растворяют 0,8634 г железо-аммонийных квасцов / $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / в мерной литровой колбе в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты до получения прозрачного раствора и разбавляют до 1 л; 1 мл раствора содержит 0,1 мг Fe^{3+} .
2. Аммоний роданистый, 50% раствор;
3. Персульфат калия или аммония в кристаллах;
4. Кислота соляная концентрированная (удельный вес 1,19), свободная от железа.

Определение общего содержания железа. В мерную колбу, емкостью 100 мл помещают 10-100 мл исследуемой воды. Доводят до метки дистиллированной водой (если взято менее 100 мл), добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и несколько кристаллов персульфата аммония. Содержимое колбы перемешивают, одновременно готовят 2-3 образцовых раствора. В мерные колбы вносят требуемое количество миллилитров стандартного раствора, доводят дистиллированной водой до метки, добавляют 2 мл концентрированной кислоты, несколько кристаллов персульфата и перемешивают. Затем одновременно во все колбочки, т.е. и в образцовые растворы, и в испытуемую пробу вносят по 2 мл раствора роданистого аммония и, перемешав, быстро производят сравнение окрасок в цилиндрах Генера. Ввиду того что интенсивность получаемых окрасок не строго пропорциональна кон-

центрации железа, не обходимо, чтобы концентрация образцового раствора, с которым производится сравнение, была очень близка к концентрации железа в испытуемой пробе.

Определение окисного железа. При необходимости раздельного определения закиси и окиси железа проба должна быть на месте взятия подкислена до слабокислой реакции по метиловому оранжевому индикатору. Содержание в воде окисного железа определяют тем же путем, что и общего железа (суммы закиси и окиси), за исключением добавки персульфата как в испытуемую пробу, так и в образцовые растворы. Сравнение полученных окрасок необходимо производить немедленно, так как интенсивность окрасок быстро падает.

Закисное железо определяют по разности из двух описанных выше определений общего и окисного железа.

Содержание железа (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,1 \cdot n - h \cdot 1000}{h_1 \cdot v} \text{ мг/л;}$$

где: n - число миллилитров стандартного раствора в образцовом растворе, с которым производили сравнение, h - высота столба в цилиндре Генера с образцовым раствором, h_1 - высота столба в цилиндре с испытуемой водой; v - объем воды, взятой для определения.

ПРИМЕЧАНИЕ: Окисление персульфатом аммония может быть заменено окислением 10 каплями перекиси водорода или бертолетовой солью. В последнем случае к 100 мл исследуемой воды добавляют 2 мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ и нагревают в течение 15 минут на кипящей водяной бане. По ок-

лаждении определяют, как описано. выше. При определении общего железа в цветных водах рекомендуется осаждение железа в виде его гидроокиси после окисления его хлорной водой при нагревании. Для полноты выделения железа из раствора применяют в качестве осадителя гидроокись алюминия, прибавляя перед осаждением железа к воде раствор аммонийно-алюминиевых квасцов. Осадок отфильтровывают, растворяют на фильтре в разбавленной соляной кислоте и в этом растворе определяют железо родановым методом как описано выше.

18. Хлор-ион

А. Объемный метод шора с азотнокислым серебром.

Метод основан на осаждении хлора азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия. Пока в растворе имеются хлориды происходит выпадение хлористого серебра, по исчерпанию хлора образуется хромат серебра, что вызывает появление красноватой окраски.

Р е а к т и в ы .

1/ Хлористый натрий, титрованный раствор: растворяют 1,649 г химически чистого хлористого натрия в дистиллированной воде и доводят до 1 л; 1 мл раствора содержит 1 мг хлора.

Для приготовления химически чистого хлористого натрия приготавливают его насыщенный раствор, приливают к нему крепкой соляной кислоты или пропускают до насыщения газообразную соляную кислоту. Выпавший осадок отсасывают на воронке, промывают дистиллированной водой, сушат под тягой в фарфоровой чашке, растирают в порошок и вновь сушат в электропечи при $500-600^{\circ}$ до постоянного веса.

2/ Азотнокислое серебро, титрованный раствор: растворяют 4,80 г кристаллов нитрата серебра в 1 л дистиллированной воды; при установке титра азотнокислого серебра последний желательно точно подогнать так, чтобы 1 мл был эквивалентен 1 мг хлора.

3/ Хромовокислый калий, раствор: растворяют 50 г нейтрального хромата калия в небольшом количестве воды, прибавляют нитрата серебра до образования легкого красного осадка; через день или два фильтруют и разбавляют фильтрат до 1 л дистиллированной водой.

Установка титра азотнокислого серебра. Берут 10 мл раствора хлористого натрия /1/, вливают в коническую колбу, разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, прибавляют 1 мл раствора хромовокислого калия /3/ и титруют раствором азотнокислого серебра /2/. После того как лимонно-желтая окраска мутного от хлористого серебра раствора перешла в оранжево-желтую окраску, не исчезающую в течение 15-20 секунд, титрование окончено. Для уточнения полученного ориентировочного результата прибавляют к оттитрованному раствору 1-2 капли титрованного раствора хлористого натрия /1/ до исчезновения красноватого оттенка и титруют новую порцию хлористого натрия, пользуясь первым оттитрованным раствором как цветовым стандартом. Титрование считают оконченным, как только будет замечена слабая, не исчезающая при встряхивании раствора разница оттенков: оранжевого - в титруемом растворе и чисто желтого - в стандарте.

Титрование повторяют 3 раза. Поправочный коэффициент к титру азотнокислого серебра / K / равен:

$$K = \frac{30}{n_1 + n_2 + n_3}$$

где: n_1, n_2, n_3 - количество азотнокислого серебра, пошедшее на каждое из трех титрований, в миллилитрах.

Подготовка пробы: При цветности воды выше 30^0 , воду следует коагулировать сернокислым алюминием. Реакция воды, непосредственно титруемой по Мору, не должна выходить за пределы pH = 6-10. В присутствии значительных количеств аммонийных солей /больше 50 мг/л/ этот предел должен быть сужен до 6,5-7,2. При

очень кислой или очень щелочной воде, последняя должна быть нейтрализована /удобно - по фенолфталеину/. Кислые воды при этом нейтрализуют до розовой окраски, которую убирают легкой продувкой или встряхиванием с воздухом. В случае наличия сероводорода, последний должен быть удален осаждением уксуснокислым цинком. Титрованию мешают фосфаты, арсенаты, сульфиты. Последние могут быть легко удалены окислением их до сульфатов.

При большом содержании органических веществ /окисляемость выше 15 мг O_2 /л/ последние должны быть предварительно разрушены кипячением 100 мл воды с кристалликом перманганата. Если перманганата было прибавлено так много, что раствор при кипячении не обесцвечивается, то избыток последнего разрушается прибавкой нескольких капель этилового спирта. Воду отфильтровывают от хлопьев перекиси марганца и доводят по охлаждению до объема 100 мл дистиллированной водой.

О п р е д е л е н и е . Берут для определения объема воды, содержащий не более 25 мг хлора. При более высоком содержании хлора берут 10-50 мл исследуемой воды и доводят до 100 мл дистиллированной водой. При содержании хлоридов менее 25 мг/л берут по 100 мл исследуемой воды в две конические колбы. Прибавляют по 1 мл раствора хромовокислого калия и одну из порций титруют раствором азотнокислого серебра, пользуясь второй порцией как цветным стандартом. Титрование считают оконченным, как только будет замечена слабая, исчезающая при встряхивании раствора разница оттенков; оранжевого, - в титруемой пробе и лимонно-желтого - в стандарте. При значительном содержании хлоридов, когда в результате титрования образуется осадок хлористого серебра, стандарт готовят так же, как описано при установке титра азотнокис-

лого серебра. К оттитрованной ориентировочно первой пробе добавляют 2-3 капли титрованного раствора хлористого натрия /I/ до исчезновения красноватого оттенка и титруют вторую порцию воды до появления исчезающей разницы в оттенках с приготовленным таким образом, стандартом. Содержание хлоридов в миллиграммах хлорид-иона на 1 л воды /X/ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{n \cdot K \cdot I \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

где: n - количество раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, в миллилитрах; K - поправочный коэффициент к титру азотнокислого серебра; I - количество хлора, эквивалентное 1 мл титрованного раствора, в миллиграммах; V - объем исследуемой воды, взятой для титрования, в миллилитрах.

Б. Меркуриметрический объемный метод.

Р е а к т и в ы :

1/ Отвешивают точно 1,5273 г окиси ртути, растворяют в небольшом количестве крепкой азотной кислоты до полного растворения, смывают в литровую колбу и доливают до метки дистиллированной водой; 1 мл раствора соответствует 0,5 мг хлора.

2/ Хлористый натрий, титрованный раствор, или хлористый калий тот же, что и для точной установки титра раствора азотнокислой окиси ртути для проверки нормальности раствора азотнокислого серебра, по Морю, но разбавленный точно вдвое дистиллированной водой.

3/ Крепкая химически чистая азотная кислота /удельный вес 1,4/.

Установка титра азотнокислой окиси ртути. В коническую колбу берут пипеткой точно 10 мл раствора хлористого натрия / мл которого содержит 1 мг хлора/, добавляют 80 мл дистиллированной воды, вносят 0,2 мл крепкой азотной кислоты, 1 мл раствора нит-

ропрусида натрия и титруют раствором азотнокислой ртути до появления мутн. Титрование повторяют и берут среднее значение. Поправочный коэффициент /K/ к титру азотнокислой ртути вычисляют по формуле:

$$K = \frac{20}{a - n}$$

где: а - количество раствора азотнокислой окиси ртути, пошедшее на титрование, в миллилитрах; n - поправка взятая из табл. I2.

Таблица I2

Таблица поправок при температуре 15-20°

Количество азотнокислой ртути, пошедшее на 100 мл титруемой жидкости, мл	Поправка /n/, которую надо вычесть из числа миллилитров раствора, пошедшего на титрование, мл.
25-20	0,28
20-15	0,27
15-10	0,26
10-7	0,25
7-5	0,23
5-3	0,22
3-2	0,21
2-1	0,19
1-0,5	0,17
Дистиллированная вода	0,15

О п р е д е л е н и е . В коническую колбу отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 0,2 мл крепкой азотной кислоты, 1 мл раствора нитропрусида натрия и титруют азотнокислой ртутью из бюретки до появления помутнения, не исчезающего при взбалтывании /сравнивать с раствором -свидетелем/.

Если в исследуемой воде много хлоридов, нужно брать соответственно меньшее количество воды /50,25, 10 мл/, но обязательно

но доводить дистиллированной водой до 100 мл и этот объем титровать.

Содержание хлор-иона /х/ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a \cdot K^{-n}) \cdot 0,5 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где:

a - количество раствора азотнокислой окиси ртути, пошедшее на титрование, в миллилитрах; K - поправочный коэффициент этого раствора; n - поправка из табл. I2; V - объем исследуемой воды, взятой для определения в миллилитрах.

ПРИМЕЧАНИЕ:

Пробы воды после прибавления нитропруссид натрия не следует держать на прямом солнечном свете.

Ошибка метода при содержании хлоридов до 0,5 мг/л не превышает 5%. Цветность до 250⁰ платиново-кобальтовой шкалы не влияет на результаты определений. Мутные воды следует отфильтровать. При наличии раствора-свидетеля возможно титрование воды, содержащей 3-4 мг взвешенных веществ.

19. Сульфат-ион

Качественное и приближенное количественное определение сульфат-иона

Качественное с приближенно количественной оценкой определение сульфат-иона производится по количеству мути от сернокислого бария, образующегося при прибавлении хлористого бария. Реакция проводится в пробирках одинакового диаметра емкостью около 15 мл с отметкой 10 мл.

Р е а к т и в ы :

1/ Соляная кислота I : 5 по об'ему,

2/ Хлористый барий, 5% раствор,

3/ Стандартный раствор сернокислого калия: 0,9073 г сернокислого калия растворяют и доводят до I л, что отвечает содержанию 500 мг сульфат иона / SO_4^{2-} / в I л. Рабочий раствор - 100 мл стандартного раствора доводят до I л.

О п р е д е л е н и е . В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, добавляют 0,5 мл соляной кислоты, одновременно готовят шкалу: в пробирки берут 0,5, 1, 2, 4, 7 мл рабочего раствора и 1, 6, 3, 2 и 6, 4 мл запасного и доводят до 10 мл дистиллированной водой, получая таким образом шкалу с содержанием сульфатов в 2,5, 5, 10, 20, 40, 80, 160 и 320 мг/л сульфат-иона. Прибавляют в пробирки 0,5 мл соляной кислоты, затем в исследуемую воду и образцовые растворы по 2 мл 5% раствора хлористого бария, закрывают пробками, перемешивают и сравнивают со шкалой. Если шкала была приготовлена заранее, то сравнение производят через 15-20 минут после прибавления реактивов к исследуемой воде.

Количественное определение весовым методом.

Р е а к т и в ы :

1/ Соляная кислота, концентрированная.

2/ Хлористый барий, 5% раствор.

О п р е д е л е н и е . В зависимости от содержания сульфат-иона берут 100-500 мл исследуемой воды, подкисляют соляной кислотой до ясно кислой реакции и выпаривают в стакане до 50 мл. Дают отстояться и фильтруют от появившихся хлопьев гумата и кремневого геля через плотный беззольный фильтр, промывают фильтр дистилли-

рованной водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды выпаривают до 50 мл, нагревают до кипения и приливают по каплям горячий раствор хлористого бария. Для того, чтобы убедиться в полноте осаждения, дают раствору осветлиться и прибавляют 1-2 капли раствора хлористого бария. Отсутствие мути укажет на полноту осаждения. Проверяют также присутствие некоторого избытка хлористого бария, который определяется путем взятия капли отстоявшейся жидкости из стакана на часовое стекло и прибавления капли 1% серной кислоты /при этом должна появиться муть/. После полного осаждения накрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять 2-3 часа на горячей водяной или песчаной бане. Фильтруют через плотный беззольный фильтр /который рекомендует-ся предварительно промыть этиловым спиртом/, следя за тем, чтобы в стакан не проходила муть. Переносят количественно осадок на фильтр, промывают до отсутствия реакции на хлор. /с подкисленным азотнокислым серебром/. Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный, доведенный до постоянного веса тигель. Высушивают, обугливают фильтр, не допуская воспламенения, и прокаливают в муфеле до белого цвета осадка. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и снова прокаливают до постоянного веса.

Количество сульфат -иона /X/ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a-b}{V} \cdot 0,4114 \cdot \frac{1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где: а - вес тигля с осадком в миллиграммах;

в - вес тигля в миллиграммах; V - об"ем воды, взятый для определения в миллилитрах; 0,4114 - коэффициент для перевода сернокислого бария в сульфат-ион.

При содержании сульфат-иона 500 мг/л и более следует брать для определения 10-50 мл воды, выпарить в чашке досуха, смочить остаток крепкой азотной кислотой, прокалить для удаления органических веществ, растворить в дистиллированной воде подкисленной соляной кислотой и количественно отфильтровать в стакан для дальнейшего осаждения.

Определение необходимо вести, пользуясь электроприборами, так как сернистые соединения газа мешают определению.

20. Фосфаты.

Содержание в воде фосфатов определяется колориметрически.

Р е а к т и в ы:

1/ 2,5 % раствор молибденовокислого аммония / $\text{NH}_4 / 6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

$\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 38% по об'ему серной кислоты; реактив готовят смешиванием при охлаждении 250 мл 10% раствора молибденовокислого аммония с 750 мл охлажденной до комнатной температуры 50% по об'ему серной кислотой.

2/ Двухлористое олово, раствор: 25 мг металлического олова /фольга/ растворяют в 2 мл крепкой соляной кислоты, прибавляют 1 каплю 5% сернокислой меди и об'ем реактива по растворению олова доводят до 10 мл дистиллированной водой. Для предохранения раствора от окисления после приготовления в него бросают кусочек оловяной фольги.

Раствор нужно готовить каждый день. Фольгу нарезают полосками весом приблизительно в 25 мг заблаговременно. Раствор двухлористого олова готовят в пробирке с меткой на 10 мл. По изготовлении раствора пробирку закрывают пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой с оттянутым концом для отмеривания раствора каплями. При отсутствии фольги можно пользоваться металлическим оловом в кусочках, нагревая его до 250° , когда оно

становится хрупким, и раздавливая его пестиком в нагретой ступке. Пользование продажным препаратом двухлористого олова не рекомендуется вследствие сильного загрязнения его четырехвалентным оловом.

3/ Кислый фосфорнокислый калий, основной стандартный раствор: 1,097 г KH_2PO_4 на 1 л; 1 мл отвечает 0,25 мг элементарного фосфора /не P_2O_5 /; для консервации прибавляют 2 мл хлороформа на 1 л раствора. Рабочий стандартный раствор кислого фосфорнокислого калия готовят разведением 1 мл основного стандарта в 100 мл дистиллированной воды, 1 мл отвечает 0,0025 мг элементарного фосфора. Для консервации прибавляют 2 мл хлороформа на 1 л раствора.

Подготовка воды к определению фосфатов. Для удаления взвешенных веществ воду фильтруют через фильтр для весовых определений /промытый кислотами/, предварительно тщательно промытый анализируемой водой и проконтролированный в отношении как отдачи, так и поглощения фосфатов. В этом случае очень рекомендуется предварительная фильтрация через мембранный фильтр. Удаление гуминовых веществ при определении фосфатов производят следующим образом: к 200 мл профильтрованной анализируемой воды прибавляют на холоду /если есть возможность, лучше при нагревании до 60-70°/ 1 мл 8% серной кислоты /4,4 мл, удельного веса 1,84 до 100 мл/ и 1 мл 10% раствора кристаллического хлористого бария. Через 2 часа, а при возможности позже воду отфильтровывают от осадка через мембранный или хорошо промытый бумажный фильтр, после чего производят прибавку реактивов и колориметрирования. Фильтрация через мембранный фильтр весьма рекомендуется в лабораторной практике при всех случаях, когда требуется быстро избавиться от тонкой мути.

Так как коагуляция сернокислым барием не обеспечивает воду полностью, влияние оставшейся небольшой желтоватой окраски элиминируется употреблением раскрашенной цветной шкалы, имитирующей окраску воды разной цветности при рассматривании ее в цилиндре. Цилиндр Генера с исследуемой водой располагают при колориметрировании над белым картоном, цилиндр со стандартным раствором - над подходящим окрашенным кружком. Кружок должен быть подобран так, чтобы интенсивность и характер окраски в обоих цилиндрах были совершенно тождественны. Для этого полезно иметь несколько наборов окрашенных кружков различных оттенков, более сероватых и более желтоватых. Для удобства колориметрирования разница интенсивности окраски кружков должна быть очень мала. Практически достаточно иметь два набора кружков.

О п р е д е л е н и е . В мерные колбы емкости 100 мл вносят 0,4; 1; 2 мл и, если нужно больше рабочего стандартного раствора кислого фосфорнокислого калия, доводят дистиллированной водой до метки. Полученные образцовые растворы отвечают 0,010; 0,025 и 0,050 мг элементарного фосфора на 1 л. В прочие цилиндры наливают пробы исследуемой воды. Далее во все цилиндры прибавляют по 2 мл молибдатного реактива /реактив 1/, содержимое цилиндров перемешивают и далее во все цилиндры прибавляют, в зависимости от характера воды и содержания фосфатов, от 2 до 6-8 капель раствора двухлористого олова /реактив 2/, после чего растворы вновь перемешивают. Образуется голубое окрашивание. Колориметрирование в цилиндрах Генера производят не ранее 7 и не позже 25 минут после прибавления реактивов. Метод дает возможность определить без упаривания даже 0,001 мг фосфора в 1 л.

ПРИМЕЧАНИЕ: 1. При колориметрировании фосфатов для уменьшения поправок на загрязнение, вводимое с реактивами, необходимо, чтобы высота столба стандарта и исследуемой воды не отличалась больше чем в отношении 100 : 70 или обратно.

2. Повышение или понижение температуры исследуемой воды на 14° вызывает повышение или соответственно понижение окраски на 25-30 процентов. Вследствие этого температуры испытуемой воды и образцового раствора не должны отличаться более чем на 2°.

21. Фтор.

А. Прямое определение фтора в воде

Р е а к т и в ы . 1/ В литровой мерной колбе растворяют 0,3 г окси-хлорида циркония / $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /. Растворяют 0,07 г ализаринмоносульфата натрия в 50 мл дистиллированной воды и медленно вливают в раствор циркония, вращая в при этом колбу. При стоянии раствор осветляется в течение нескольких минут.

Приготавливают следующую смесь кислот: разводят 112 мл крепкой соляной кислоты до 500 мл дистиллированной водой. Прибавляют 37 мл крепкой серной кислоты к 400 мл дистиллированной воды и доводят по охлаждению до 500 мл. Затем смешивают приготовленные кислоты. К ализаринциркониевому раствору, находящемуся в литровой колбе, приливают смесь кислот до метки и перемешивают. Через час реактив, изменивший свой цвет, готов к употреблению. Реактив довольно устойчивый и сохраняется при хранении на холоде до 60 дней.

2/ Стандартный запасный раствор фтористого натрия приготавливают, растворяя 0,221 г фтористого натрия в дистиллированной воде, и доводят до 1 л. Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг

фтора в 1 мл, готовят, разводя дистиллированной водой 100 мл запасного раствора до 1 л.

О п р е д е л е н и е . В цилиндр бесцветного стекла с отметкой 100 мл помещают исследуемую воду, прибавляют точно 5 мл ализарициркониевой смеси из пипетки.

Перемешивают и сравнивают исследуемую воду с одновременно приготовленными таким же способом образцовыми растворами. Шкала образцовых растворов готовится в разведении 1,2, 3,4,5,6,8,10, 12 и 14 мл рабочего стандартного раствора до 100 мл дистиллированной водой, что соответствует содержанию фтора от 0,1, 0,2, 0,3 и т.д. до 1,4 мг/л. При содержании в воде фтора выше 1,4 мг/л требуется разбавление. Так как развитие окраски зависит от температуры, надо, чтобы шкала и исследуемая вода была одинаковой температуры, в пределах 2°.

Описанный способ прямого определения может быть применен при содержании в исследуемой воде сульфатов не свыше 300 мг/л / SO_4 / хлоридов не свыше 250 мг/л / Cl / , железа не более 2 мг/л, цветности не выше 25°. Нитраты на точность определения не влияют.

При более высоком содержании компонентов солевого состава воды следует прибегать к добавке солей в стандартные растворы в количестве, соответствующем содержанию мешающих ионов в исследуемой воде.

Определению мешает активный хлор, который необходимо полностью удалить, окисное железо - в количестве от 2 мг/л и двуокись марганца - в количестве 0,05 мг/л. Активный хлор может быть удален в результате добавления арсенита натрия. Для удаления двуокиси марганца до 0,5 мг/л в 100 мл испытуемой воды прибавляют

1 каплю 3% перекиси водорода и перемешивают. Избыток перекиси водорода удаляют прибавлением одной капли 3% раствора йодистого калия и трех капель 0,1 н. раствора тиосульфата.

Для удаления органического вещества можно применить обработку углем /0,25-0,5 г на 100 мл/.

При значительной окрашенности исследуемой воды и в случае присутствия мешающих соединений необходимо прибегать к отгонке фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты с соблюдением ряда условий.

В. Определение фтора с отгоном.

Р е а к т и в ы :

1/ оксихлорид циркония, раствор: растворяют 0,5 г оксихлорида циркония / Zn_2OCl_2 / в дистиллированной воде и доводят до 100мл.

2/ Раствор ализарин-моносульфат натрия /ализарин-красный/: растворяют 0,1 г указанного реактива в дистиллированной воде и доводят до 100 мл.

3/ Цирконий-ализариновый реактив: к определенному об'ему /50мл/ оксихлорида циркония /реактив/1/, медленно прибавляют капля за каплей при помешивании равный об'ем /50 мл/ раствора ализарина /2/. Если после окончательного смешения остается муть, нужно оставить стоять до осветления на несколько часов или на ночь. После осветления разводят двойным /200 мл/ об'емом дистиллированной воды. Реактив сохраняется не более 2 недель. Растворы 2 и 3 держат в холодном, темном месте.

4/ Серная кислота крепкая.

5/ Кремниевая кислота в порошке.

6/ Стеклоянные бусы 3мм в диаметре.

7/ Едкий натр, 5% раствор.

8/ Соляная кислота, 5 н.раствор

9/ Фенолфталеин, 0,1% спиртовой раствор.

10/ Основной стандартный раствор фтористого натрия: растворяют 0,2210 г фтористого натрия в дистиллированной воде и доводят до 1 л, из этого раствора готовят рабочий стандартный раствор разведением 10 мл до 100 мл дистиллированной водой; 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг фтора.

Аппаратура /рис. 4 стр. 68. / состоит из колбы для отгона /1/ емкостью 250 мл, соединенной с холодильником /3/. Колба закрыта резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубка 6 мм в диаметре. Через эту трубку, доходящую до дна колбы, идет пар из вспомогательной колбы /2/. Вспомогательная колба емкостью 1 л закрыта пробкой, через которую проходят две стеклянные трубки диаметром 7 мм; одна - для подачи пара в колбу /1/ вторая - для выпуска излишнего пара в атмосферу /4/. Термометр для измерения температуры отгоняемой жидкости может быть вставлен в колбу /1/ через резиновую пробку или через второе отверстие сбоку колбы.

Подготовка пробы и отгон. В стакан наливают 250 мл анализируемой воды и прибавляют по каплям 5% раствор едкого натра с постоянным помешиванием до щелочной реакции по фенолфталеину. Образец выпаривают до 50- 60 мл, при этом выпадают соединения кальция и магния. Охлаждают и прибавляют по каплям крепкую серную кислоту до растворения мути и осадка на стенках. При этом надо избегать значительного разогревания. В колбу /1/ помещают 10 стеклянных бусин и 0,5 г кремниевой кислоты в порошке. Переносят в колбу из стакана подготовленную, как описано, воду, одновременно смывают ею кремниевую кислоту, приставшую к стенкам колбы, после

чего стенки обмывают дистиллированной водой. Затем в колбу осторожно прибавляют 10 мл крепкой серной кислоты, не допуская разогревания колбы, для чего ее охлаждают с наружи холодной водой при постоянном перемешивании.

Соединяют колбу 1 с колбой 2 и холодильником и начинают отгон, нагревая колбу 1 постепенно до 100° . После отгона 5-10 мл усиливают нагревание, так, чтобы в минуту отгонялось около 30 капель. В это время нагревают колбу 2 до кипения так, чтобы заметные количества пара не поступали в колбу до тех пор, пока температура в ней не достигнет $135-137^{\circ}$. В это время увеличивают нагревание колбы 2 и уменьшают нагревание колбы 1 таким образом, чтобы температура колбы 1 не повышалась выше $138-140^{\circ}$ и отгон шел со скоростью 70 капель в минуту; отгоняют 150 мл. Реакция отгона должна быть нейтральной.

О п р е д е л е н и е . Берут 10 мл отгона в пробирку и делают качественную реакцию на фториды. В зависимости от результатов определения берут 100 мл /или меньшее количество отгона, доведенного до 100 мл дистиллированной водой/ в колбу емкостью 100 мл, прибавляют 5 мл соляной кислоты, перемешивают, добавляют 5 мл ализаринциркониевой смеси, перемешивают и оставляют стоять для развития окраски.

Приготовление шкалы. Из рабочего стандартного раствора готовят шкалу образцовых растворов с градациями концентраций через 0,1-0,2 мг/л в цилиндрах бесцветного стекла/; прибавляют в каждый цилиндр по 5 мл нормальной кислоты и по 5 мл ализаринциркониевого реактива, перемешивая каждый раз после прибавления реактива

Шкалу образцовых растворов следует готовить в пределах 0,1-0,4 мг фтора в расчете на 1 л, т.е. разводя рабочий стандартный раствор в 100, 50 и т.д. раз.

В виду того, что развитие окраски зависит от температуры, следят за тем, чтобы перед прибавлением реактива образцовый раствор и испытуемый отгон были одинаковой температуры, в пределах 2°. Производят сравнение испытуемой воды со шкалой через час после прибавления реактива в цилиндрах Несслера.

Содержание фтора / X / вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot n \cdot 1000}{V \cdot W} \text{ мг/л}$$

где: а - содержание фтора в цилиндре шкалы, наиболее близком по окраске к испытуемому, в миллиграммах на 1 л; n - количество полученного отгона, в миллилитрах, V - об"ем исследуемой воды, взятой для отгона, в миллилитрах; W - количество дистиллята, взятое для определения, в миллилитрах.

22. Йод

А. Об"емный метод количественного определения.

Р е а к т и в ы : I/ Поташ, 50% раствор. Поташ применяется химически чистый, но и этот препарат необходимо подвергать очистке, 250 г поташа (K_2CO_3) растворяют в 200 мл дистиллированной воды и раствор помещают в делительную воронку на 500 мл. Добавляют 25 мл очищенного спирта, который сильно и продолжительно взбалтывают. Нижний водный слой отстаивают и сливают в другую делительную воронку, куда добавляют 25 мл очищенного спирта, взбалтывают и вновь

отделяют. Операцию с новыми порциями спирта повторяют не менее 5 раз. Очищенный водный раствор поташа упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выпадения кристаллов, охлаждают и отделяют соль от маточника на фарфоровой воронке с пористым дном. После удаления жидкости соль переносят в склянку с притертой пробой.

Проверка на содержание йода. Немного соли помещают во взвешенную чашку, взвешивают и добавляют к навеске столько воды, чтобы получился 50% раствор. Берут 1 мл раствора в коническую колбу емкостью 25 мл, добавляют по каплям 5% раствор серной кислоты до конца выделения пузырьков газа $/CO_2/$. Дают постоять и проверяют реакцию капельной пробой с платиновой иглой на метилоранжевую бумагу. Если реакция кислая, добавляют воды до объема 5 мл и 0,5 мл полунормальной серной кислоты. Далее в колбу добавляют немного пемзы, 3 капли бромной воды, кипятят 5 минут, охлаждают и прибавляют 0,2 мл 5% раствора йодистого калия и 3 капли 0,5% раствора крахмала. Если при этом не появляется синего окрашивания, следовательно, поташ достаточно очищен для определения йода. Если синее окрашивание появится, соль вновь подвергают обработке спиртом.

2/ Йодистый калий, 5% раствор. Продажный химически чистый йодистый калий перекристаллизовывают 1-2 раза. Берут навеску 100 г и растворяют в фарфоровой чашке в 70 мл дистиллированной воды второго отгона. Затем упаривают до выделения кристаллов, охлаждают и добавляют половинный объем спирта. Соль отделяют от маточника на воронке с пористым дном и промывают 2-3 раза спиртом. Потом соль переносят в фарфоровую чашку, растворяют в горячей дистиллированной воде второго отгона и повторяют еще раз перекристаллизацию.

Соль сушат в электрическом сушильном шкафу при температуре 110° и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

3/ Спирт-ректификат. Этиловый спирт перегоняют 2-3 раза над поташем. Для проверки берут 25-50 мл перегнанного спирта, добавляют 0,1 мл 50% раствора поташа и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, следя за тем, чтобы спирт не кипел. Осадок растворяют в 5 мл дистиллированной воды, переносят раствор в колбу емкостью 25 мл, подкисляют 0,5 н. раствором серной кислоты до кислой реакции /по метилоранжевой бумаге - проба с платиновой иглой/, добавляют еще 0,5 мл 0,5 н. раствора серной кислоты, немного пемзы и 3 капли бромной воды. Кипятят 5 минут, охлаждают, добавляют 0,2 мл 5% раствора йодистого калия и 3 капли 0,5% раствора крахмала. Если появится синяя окраска, спирт перегоняют еще раз.

3/ Бромная вода, свежеприготовленная. Чистый бром промывают водой и хранят в делительной воронке в закрытом сосуде. Перед употреблением несколько капель брома опускают в другую делительную воронку, в которую предварительно наливают 10-15 мл дистиллированной воды второго отгона. Оставшийся в носике первой делительной воронки бром стряхивают во вторую воронку. Первую воронку для хранения помещают в закрытый сосуд /стеклянная банка с притертой пробкой/, а во второй готовят бромную воду путем многократного перевертывания воронки. После насыщения оставшийся бром спускают в первую воронку, а насыщенную бромом воду используют в течение рабочего дня. Все операции с бромом производят в вытяжном шкафу.

5/ Дистиллированная вода. Дистиллированную воду очищают от йода двойной перегонкой с добавлением 5 мл 0,1 н. раствора марганцовокислого калия и небольшого количества /на кончике ножа/ поташа.

Перегонку рекомендуется проводить в стеклянном приборе с пришлифованными частями.

6/ Пемза в порошок. Пемза проверяется на чистоту путем добавления к 5 мл дистиллированной воды второго отгона и проведения в этой пробе всех операций, применяемых при определении йода. Если после добавления йодистого калия и крахмала появится посинение, пемзу надо промыть соляной кислотой (I : IO) и горячей водой, затем просушить, прокалить в муфеле и вновь проверить на отсутствие йода.

При отсутствии йода синее окрашивание не появляется.

7/ Тиосульфат, 0,001 н.раствор. Готовится непосредственно перед титрованием, путем разбавления прокипяченной дистиллированной водой децинормального раствора с точно известным титром.

8/ Серная кислота, 0,5 н.раствор.

9/ Крахмал свежеприготовленный 0,5%. Готовится путем растворения крахмала при непродолжительном нагревании.

10/ Поташ, 5% раствор, очищенный от йода.

Для проверки качества всех реактивов при определении рекомендуется проводить холостой опыт.

О п р е д е л е н и е : I-3 л отстоянной воды, отделенной от осадка путем сифонирования, помещают в коническую колбу и подщелачивают поташем до отчетливо щелочной реакции по капельной пробе на бумагу смоченную фенолфталеином.

Для равномерного кипения в колбу вставляют длинную трубку, упаривают до объема около 100 мл, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Для удаления органических веществ чашку с остатком прокаливают в муфеле при температуре около 400° в течение 3-5 минут, охлаждают, смачивают 2-3 каплями воды, просушивают на водяной бане и вновь прокаливают в муфеле. После прокалывания осадок

растворяют в 5-10 мл дистиллированной воды, фильтруют через маленький беззольный фильтр, предварительно промытый 5%-м раствором поташа и затем дистиллированной водой, которая применяется для всего анализа.

После перенесения всего осадка на фильтр его промывают несколько раз дистиллированной водой, собирая промывные воды и фильтрат в фарфоровую чашечку и снова упаривают досуха.

Если фильтрат окрашен, следовательно, остаток был недостаточно прокален и прокаливание следует повторить. Далее экстрагируют йодид из остатка спиртом. Для этого к охлажденному остатку добавляют 2 капли воды и растирают его стеклянной палочкой с утолщением на конце или пестиком до получения однородной пасты.

Если паста не получается, следует к остатку добавить 1-2 капли насыщенного раствора поташа. Полученную пасту тщательно растирают с 3-5 мл спирта, дают отстояться и спирт сливают в коническую колбу емкостью 50 мл. Экстракцию спиртом повторяют 5-6 раз. Если при повторных экстракциях пасты не получается, следует к остатку добавить вновь 1-2 капли поташа. По окончании экстракции спиртовой раствор подщелачивают 1-2 каплями поташа, переносят его в платиновую или фарфоровую чашечку и упаривают, не давая раствору кипеть, на водяной бане. После полного испарения спирта остается налет, содержащий весь йодид, выделенный из взятого объема воды.

Осадок растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляя сначала 3 мл, затем 2 раза по 1 мл дистиллированной воды, и переносят раствор постепенно в колбу емкостью 25 мл. Раствор подкисляют 0,5 н. 0,5 мл серной кислоты, проверяют реакцию платиновой иглой на метилоранжевую бумагу.

Если необходимо, добавляют еще серную кислоту и по достижении кислой реакции дополнительно прибавляют 0,5 мл 0,5 н. раствора серной кислоты, очень немного порошка пемзы и 3 капли свежеприготовленной бромной воды. Колбу ставят в наклонном положении на хорошо разогретую песчаную баню, нагревают до кипения и кипятят 5 минут, считая с начала кипения, затем охлаждают, ставя колбу в холодную воду.

К охлажденному раствору добавляют 0,1 мл 5% раствора йодистого калия на каждые 2 мл жидкости и 3 капли 0,5 % раствора крахмала. Выделившийся йод оттитровывают 0,001 н. раствором тиосульфата из микробюретки. Титруют медленно до полного обесцвечивания. 1 мл 0,001 н. раствора тиосульфата равен 21,15% йода. Вычисляют содержание йода в гаммах на 1 л / X/ по формуле:

$$X = \frac{N \cdot 21,15 \cdot K \cdot 1000}{V} \text{ г ;}$$

где: N - количество 0,001 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, в миллилитрах; K - поправочный коэффициент раствора тиосульфата; V - объем воды, взятый для определения йода, в миллилитрах.

При содержании йода меньше 1 г в 1 л определение йода производится из объема не менее 3 л.

Б. Количественное определение методом отгона /с последующим колориметрическим определением/.

Отгонка производится в стеклянном аппарате на 250-мл, снабженном делительной воронкой и вертикально опущенным холодильником. Для определения необходима водяная баня, хорошо отрегулированная на 30°, пределы колебаний температуры не должны превышать 0,5°.

Дистиллированная вода должна содержать не более 0,5 $\mu\text{г}$ йода на 1 л, для чего в случае надобности она должна повторно перегоняться с добавкой едкого натра. Все реактивы должны проверяться на содержание йода; общая сумма йода при холостом определении не должна превышать 0,1 $\mu\text{г}$ йода.

Р е а к т и в ы : 1/ Раствор едкого натра /5 г в 100 мл дистиллированной воды/.

2/ Стандартный раствор йода: 1,31 г сухого йодистого калия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л; хранить в холодном темном месте; 1 мл такого раствора содержит 1 $\mu\text{г}$ йода.

3/ Раствор фосфорной кислоты: растворяют 40 г фосфорной кислоты в 60 мл дистиллированной воды. Следы йода могут быть удалены, если необходимо, кипячением в течение нескольких часов в открытом сосуде с добавкой время от времени дистиллированной воды для поддержания объема.

4/ Хромовая кислота: 5 г CrO_3 растворяют в 95 мл дистиллированной воды.

5/ Перекись водорода : 3% перекись водорода разводят разным количеством дистиллированной воды.

6/ Мышьяковистая кислота: 7,4 г приблизительно 0,15 н. раствора мышьяковистой кислоты растворяют в 50 мл 2 н. раствора едкого натра и разводят дистиллированной водой до 1 л, если нужно фильтруют. Если нужна очистка от следов йода, перекристаллизовывают из горячего 0,5 н. раствора серной кислоты, употребляя 100 мл растворителя на 5 г As_2O_3

7/ Сульфат церия: 53 г 0,1 н раствора сульфата церия растворяют в смеси 150 мл крепкой серной кислоты и 500 мл дистиллированной воды, доводя до 1 л дистиллированной воды.

8/ Крепкая серная кислота.

О п р е д е л е н и е : За несколько часов до определения раствор сульфата церия и раствор мышьяковистой кислоты помещают на водяную баню при постоянной температуре 30° . 100 мл образца воды помещают в колбу для отгона емкостью 250 мл, прибавляют 30 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл хромовой кислоты и несколько стеклянных бус. Нагревают до кипения и выпаривают воду до появления белых паров серной кислоты при температуре $220-240^{\circ}$. В этой точке прекращают нагревание. По охлаждении осторожно прибавляют 25 мл дистиллированной воды и присоединяют холодильник и делительную воронку. Конец холодильника помещают в стакан, содержащий от 1 до 2 мл 5% раствора едкого натра и 0,5 мл 0,15 н. мышьяковистой кислоты и количество дистиллированной воды, достаточное для того, чтобы покрыть конец холодильника. Через делительную воронку добавляют последовательно 1 мл раствора фосфорной кислоты, 3 мл 0,15 н. раствора мышьяковистой кислоты и 1 мл 1,5% раствора перекиси водорода. Отгоняют со скоростью 5 мл в минуту, приспособив делительную воронку, таким образом, чтобы в колбу прибавлялось равное количество дистиллированной воды; при этом должна сохраняться постоянная температура отгона приблизительно 140° . Собирают почти 50 мл отгона, доводят его точно до 50 мл дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Берут 4 мл отгона и помещают в чистую сухую пробирку на водяную баню, по крайней мере на 10 минут для создания температурного равновесия. Потом прибавляют последовательно 0,5 мл мышьяковистой кислоты и 0,5 мл сульфата церия, хорошо перемешивают и одновременно пускают секундомер. Устанавливают колориметр по дистиллированной воде на 100% светопропускание. /Рекомендуется спектрофотометр

при использовании длины волны 420 м μ с длиной светового пути в 1 см и фотометр с фиолетовым фильтром, имеющим максимум пропускания при длине волны 420 м μ /. Переносят раствор в колориметрическую кювету и точно через 5 минут проводят измерения.

Приготавливают стандарты с содержанием от 1,5 до 60 м μ йода в 1 л проводят отгон стандартов и все последующие манипуляции также, как с исследуемой водой. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию, а на оси ординат - оптические плотности. По кривой находят концентрацию йода, если для определения было взято 100 мл исследуемой воды. Важнейшим условием успешности определения является наиболее точное соблюдение совершенно одинаковых условий при работе со стандартами и исследуемым образцом.

23. Сероводород.

Присутствие сероводорода и сернистых соединений в открытых водах и грунтовых водах встречается довольно редко и обуславливается большей частью восстановительными биологическими процессами. Значительно более редки случаи загрязнения промышленными стоками, содержащими сернистые соединения.

Качественное определение сероводорода.

Присутствие сероводорода легко определить по характерному запаху, знакомому каждому химику. Определять запах следует на месте, руководствуясь приемами, указанными в разделе определения запаха. Так как запах сероводорода иногда может маскироваться другими, присутствующими в воде запахами, следует проводить определение со свинцовой бумагой.

Бутылку наполняют на 3/4 исследуемой водой и зажимают между горлышком и пробкой полоску свинцовой бумаги. Потемнение бумаги че-

рез несколько часов указывает на присутствие свободного сероводорода. Проводя это же определение с предварительно подкисленной водой, устанавливает наличие связанного сероводорода.

Свинцовую бумагу готовят, смочив фильтровальную бумагу /средней плотности/ 5% раствором уксуснокислого свинца, слабо подкисленного уксусной кислотой, после высушивания нарезают полосками.

Количественное определение сероводорода /Иодометрически/.

Р е а к т и в ы : 1/ Йод, 0,02 н.раствор в йодистом калии, готовят из соответствующего 0,1 н.раствора.

2/ Йодноватокислый калий, 0,02 н.раствор, готовят из 0,1 н.раствора.

3/ Йодистый калий, химически чистый.

4/ Тиосульфат натрия, 0,01 н.раствор

5/ Крахмал 0,5% раствор

6/ Серная кислота, раствор 1:3/по об"ему/.

О п р е д е л е н и е: Проба воды посредством стеклянной трубки, доходящей до дна колбы, и соединенной резиновой трубкой с краном батометра /или другого прибора, при помощи которого отбиралась вода/ наливается в мерную колбу емкостью 200 мл. Предварительно колбу наполняют углекислым газом и затем в нее вносят 0,75 мл серной кислоты /1:3/ и 10 мл /или при необходимости больше/ 0,02 н.раствора йода в йодистом калии или 10 мл 0,02 н.раствора йодата калия / $KJ O_3$ / и 0,5 г йодистого калия. После внесения в мерную колбу исследуемой воды до метки ее содержимое переливают в коническую колбу и оттитровывают избыток йода 0,01 н.раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Отдельно устанавливают соотношение между 10 мл /или больше/ раствора йода /или раствора $K J O_3$ / и тио

сульфатом, применяя указанные количества реактивов, и добавляют 200 мл дистиллированной воды.

Расчет содержания сероводорода /х/ проводится по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,17 \cdot 1000}{V - n} \text{ мг/л}$$

где: а - расход тиосульфата на 10 мл 0,02 н. раствора йода в миллилитрах, в - расход тиосульфата при титровании остаточного йода в миллилитрах, к- поправочный коэффициент 0,01 н. раствора тиосульфата; V - об"ем колбы в миллилитрах; n - суммарный об"ем введенных в колбу реактивов в миллилитрах.

Для пересчета в об"емные единицы /в мл/ полученное содержание сероводорода в мг/л делят на 1,54.

24. Углекислота свободная.

Определение углекислоты желательно производить на месте; при доставке проб в лабораторию необходимо полностью заполнять бутылку водой.

Р е а к т и в ы : 1/ Сода 0,02 н. раствор, химически чистый карбонат натрия высушивают в течение часа при 270-300°; из высушенной соли берут точно навеску 2,1199 г и растворяют в 1 л дистиллированной воды, освобожденной кипячением от угольной кислоты. При большом содержании углекислоты применяют 0,05 н. раствор соды. Для этого берут навеску 5,2996 г вышеуказанной высушенной соды на 1 л дистиллированной воды.

2/ Фенолфталеин, 0,1% раствор готовят растворением 0,10 г фенолфталеина в 100 мл чистого этилового спирта /90%.

3/ Раствор сеньетовой соли: растворяют 50 г $K_2Cr_2O_7$ в дистиллированной воде и доводят до 100 мл.

4/ Минеральный стандарт. Основной стандартный раствор готовят,

растворяя 10 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе емкостью 1 л, прибавляют 10 мл соляной кислоты /удельный вес 1,19/ и доводят объем раствора до метки. Рабочий стандартный раствор готовят путем десятикратного разбавления основного раствора дистиллированной водой.

О п р е д е л е н и е. Две мерные колбы емкостью 200 мл ополаскивают исследуемой водой. В одну колбу осторожно сифоном, длинный конец которого доходит до дна колбы, наливают исследуемую воду до метки. Затем туда же вносят 2 мл раствора фенолфталеина, закрывают пробкой и осторожно перемешивают, перевертывая колбу без взбалтывания. Если в колбе появится розовая окраска, то отмечают, что угольной кислоты в пробе нет. Если вода не окрасилась в розовый цвет, то в другую колбу вносят сперва 200 мл минерального стандарта и доводят до метки испытуемой водой при помощи сифона. Затем производят осторожное титрование содержимого первой колбы раствором соды, которая добавляется небольшими порциями, при постоянном спокойном перемешивании. Появляющаяся окраска должна оставаться устойчивой в течение 5 минут и интенсивность ее должна совпадать с цветом минерального стандарта. Титрование считают законченным, если цвет воды в колбе по истечении 5 минут остается сходным с цветом стандартного раствора. Определение повторяют, приливая сразу почти весь израсходованный на первое титрование объем раствора соды, и затем дотитровывают до стандартной окраски. Содержание свободной углекислоты /х/ вычисляют по формуле:

$$x = 4,4 n \text{ мг/л}$$

где: n - количество раствора точно 0,02 н. соды, пошедшей на второе титрование 200 мл испытуемой воды, в миллилитрах.

при титровании воды, содержащей углекислоту менее 10 мг/л, сле-

дует пользоваться бюреткой с делениями 0,01 мл; при большом содержании углекислоты следует пользоваться 0,05 н. раствором соды. Если при прибавлении раствора соды вода начинает мутнеть /большая жесткость или значительное содержание железа/, в исследуемую воду перед титрованием прибавляют 1 мл раствора сеньетовой соли. При высокой минерализации воды /более 1 г/л/ и значительной цветности определение не надежно.

25. Углекислота агрессивная

Реактивы и аппаратура :

1/ Углекислый кальций определенной структуры. Приготавливают 1 н. раствор соды /53 г химически чистой соды растворяют в 1 л воды/ и 1 н. раствор хлористого кальция /111 г химически чистого шестиводного хлористого кальция растворяют в 1 л воды/. Растворы фильтруют и затем приливают при помешивании 9 об'емом раствора соды к 10 об'емам раствора хлористого кальция. Смесь перемешивают круговыми движениями склянки с раствором хлористого кальция, что создает вращательное движение жидкости в склянке. После прибавления всего раствора соды перемешивание продолжают еще около минуты. Смесь выдерживают при 25° около 3 суток, затем раствор сливают сифоном, а осадок переносят на воронку Бюхнера. Отфильтровывают под разряжением и промывают дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор-ион /проба с 10% раствором азотнокислого серебра/. Промытый осадок сушится при температуре 105-110°. Правильно приготовленный препарат углекислого кальция после высушивания должен легко рассыпаться.

2/ Соляная кислота, 0,1 н.раствор.

3/ Метилловый оранжевый индикатор, 0,05% раствор

- 4/ Скиянки с притертой пробкой емкостью около 300 мл
- 5/ Воронки для фильтрации под разряжением.
- 6/ Аппарат для перемешивания, вращающийся вокруг горизонтальной оси /штетель-аппарат/.

О п р е д е л е н и е . В исследуемой воде предварительно определяют щелочность с метиловым оранжевым индикатором, как это изложено в разделе "Щелочность". Для определения агрессивной углекислоты склянку емкостью около 300 мл ополаскивают исследуемой водой и затем наполняют ее доверху при помощи сифона, давая слиться некоторой части испытуемой воды из горла склянки; сразу же всыпают 3 г порошка углекислого кальция, плотно закрывают пробкой и встряхивают в штетель-аппарате в течение 6 часов, так чтобы частицы углекислого кальция все время были во взвешенном состоянии. По окончании перемешивания пробу воды отстаивают, сливают сифоном с осадка, фильтруют, отбирают 100 мл фильтрата в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого индикатора.

Из полученной величины щелочности вычисляют щелочность исходной воды /см. выше/, и умножая полученную разницу на 22, находят содержание агрессивной углекислоты в миллиграммах на 1 л.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Драчев С.М., Разумов А.С. – Приемы санитарного изучения водое-
Скопинцев Б.А., Кабанов Н.М. мов, Москва, Медгиз, 1960.
2. Временные указания по санитарной охране водоемов от загрязне-
ния нефтью № 264-57. Москва, 1957.
3. Временные указания по санитарной охране водоемов от загрязнения
фенолами № 265-57. Москва, 1958.
4. Крюков П.А. – Измерение величины рН со стеклянным электродом.
В сб.: Современные методы химического анализа природной
воды, Изд. АН СССР, 1955.
5. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными вода-
ми, № 372-61 – Москва, 1961.
6. Резников А.А. – Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1959,
Москва, Госгеолтехиздат, 1959.
7. Черкинский С.Н. Международный стандарт качества питьевой воды.
Гиг.и сан., 1960, № 7, стр.87-91.
8. Черкинский С.Н. – Основные черты новых правил по охране водое-
мов от загрязнения. Гигиена и санитария, 1962, № 2, стр.
7-15.
9. Шалашова Е.С., Кроткова Б.И. – Об"ективные методы анализа качест-
ва воды. Водоснабжение и санитарная техника, 1960, № 8,
стр.8-22.

A
114455

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01091552 0