

Д.М. Жилин

**ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛЕВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ЛАБОРАТОРИИ ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ
СЕТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА**

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ЧТО МОЖЕТ ПОЛЕВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	4
ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДИКАМ АНАЛИЗА ВОДЫ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ	4
ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОДЫ, ДОСТУПНЫЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ	5
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ СОСТАВ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ПРИ ЕЕ ХРАНЕНИИ	9
ОПИСАНИЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА ВОДЫ	9
Сущность используемых методов	9
Методики анализа воды.....	11
<i>Температура</i>	11
<i>Запах</i>	11
<i>Прозрачность</i>	12
<i>Цветность</i>	12
<i>pH</i>	12
<i>Общая щелочность с бромфеноловым синим</i>	12
<i>Общая щелочность с метиловым оранжевым</i>	13
<i>Свободная и общая щелочность</i>	13
<i>Сильные кислоты</i>	14
<i>Хлориды (Cl)</i>	14
<i>Общая жесткость (Ca+Mg)</i>	15
<i>Кальций (Ca²⁺)</i>	15
<i>Растворенный в воде кислород (O₂)</i>	15
<i>Железо трехвалентное (Fe³⁺)</i>	16
<i>Железо общее (Fe²⁺ +Fe³⁺)</i>	16
ЗАМЕЧАНИЯ И КОММЕНТАРИИ К МЕТОДИКАМ	16
<i>Общие замечания</i>	16
<i>Замечания по титриметрическим методикам</i>	17
<i>Замечания по колориметрическим методикам</i>	17
ПОДГОТОВКА ПОЛЕВОЙ ЛАБОРАТОРИИ К РАБОТЕ	17
ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ	17
<i>Разбавление растворов</i>	18
<i>Общие принципы приготовления стандартных растворов</i>	18
<i>Цветность</i>	19
<i>Стандартная шкала pH</i>	19
<i>Щелочность (свободная и общая)</i>	20
<i>Сильные кислоты</i>	20
<i>Хлориды</i>	20
<i>Общая жесткость</i>	21
<i>Кальций</i>	21
<i>Растворенный кислород</i>	21
<i>Железо трехвалентное</i>	22
СОДЕРЖАНИЕ ПОЛЕВОЙ ЛАБОРАТОРИИ	22
<i>Оборудование</i>	23
<i>Реактивы</i>	24
<i>Упаковка</i>	25
ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА	25
<i>Организация анализа природных вод в зимних условиях</i>	26
ЛИТЕРАТУРА И НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ	26
БЛАГОДАРНОСТИ	27
ПРИЛОЖЕНИЕ	27

Введение

Дополнительная сеть экологического мониторинга должна охватывать как можно больше объектов. Объекты мониторинга могут быть расположенных как близко к аналитическим лабораториям, так и на большом отдалении от них. Если таковым объектом является водоем, то за время доставки пробы в лабораторию ее химический состав кардинально измениться. Поэтому пробы воды целесообразно анализировать непосредственно на месте отбора, то есть в полевых условиях. Для проведения анализа воды в полевых условиях можно собрать полевую аналитическую лабораторию, работать с которой могут достаточно подготовленные школьники.

Данная брошюра отражает семилетний опыт работы автора по организации полевых химических исследований водоемов силами небольшого (от 3 до 15 человек) коллектива школьников. Как показывает опыт, организация полевой аналитической лаборатории не требует больших материальных затрат, хотя отнимает довольно много времени.

Особое внимание хотелось бы уделить единицам измерения, в которых представляются результаты химического анализа. В государственных сетях контроля качества вод содержание практически всех компонентов природной воды приводится в виде массовой концентрации (г/л или мг/л). В них также измеряются величины ПДК. Однако, несмотря на наглядность, такие единицы измерения концентраций не несут никакого химического смысла. Во-первых, потому, что выражение “1 грамм сульфат-ионов в литре воды” - нонсенс (никому еще не удавалось и вряд ли удастся отвесить 1 грамм отрицательно заряженных частиц). Во-вторых, потому, что если между двумя веществами возможна реакция, такие единицы измерения не позволяют судить, какое из веществ в избытке. Поэтому мы предлагаем все результаты представлять в виде молярных концентраций - моль/л (М). Для пересчета молярной концентрации в массовую нужно умножить ее на молярную массу соответствующей частицы. Например, если молярная концентрация сульфатов (SO_4^{2-} , $M=96$ г/моль) составила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то массовая концентрация составит $96 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 4.8 \cdot 10^{-2}$ г/л, или 48 мг/л.

Исключения составляют интегральные характеристики качества воды (цветность, прозрачность и т.п.), измеряемые в различных традиционных единицах (градусах, сантиметрах и т.д.).

Что может полевой химический анализ

Требования к методикам анализа воды в полевых условиях

К методикам, применяемым в полевых условиях, предъявляются следующие требования:

- минимум оборудования (по массе и объему)
- минимум хрупкого и нежного оборудования
- минимум операций при проведении анализа
- операции минимальной сложности
- минимум времени на проведение

- минимум нетранспортабельных реактивов (едких или неустойчивых веществ)
- минимум дистиллированной воды для промывания
- используемое оборудование должно удобно паковаться.

Все эти требования значительно усложняют полевой анализ по сравнению с лабораторным. Однако есть один фактор, наоборот, упрощающий проведение полевого анализа. Дело в том, что состав воды в водоемах может очень сильно колебаться в зависимости от сезона, погоды и даже времени суток, причем во многих водоемах средней полосы России размах колебаний бывает пяти- и более кратным. Поэтому начиная с определенного предела повышение точности результатов химического анализа не имеет никакого смысла, поскольку анализ, сделанный с высокой точностью характеризует водоем не лучше, чем сделанный с относительно невысокой. Разумная точность определения главных ионов при исследовании их миграции - $\pm 3\%$, при исследовании их биологического влияния - $\pm 10\%$. Для определения мезокомпонентов (железа, фосфатов, алюминия и т.д.) требования еще более мягкие. Поэтому многие стандартные методики (особенно определения мезокомпонентов) могут быть упрощены за счет снижения точности. Большая часть представленных здесь методик именно таким образом адаптирована к полевым условиям. С другой стороны, поскольку приведенные здесь методики не являются стандартными, они не могут быть использованы в качестве арбитражных, то есть результаты, полученные с использованием данных методик не могут представляться в судебные органы.

Основные показатели воды, доступные для измерения в полевых условиях

Арсенал дешевых методов химического анализа крайне ограничен. Это в первую очередь титриметрический анализ и колориметрический анализ. Относительно дешевыми можно также считать гравиметрический анализ и потенциометрический анализ однако первый требует капризных весов и очень трудоемок, а оборудование для второго стоит минимум тысячу рублей. В остальных методах используется еще более дорогостоящее оборудование.

Таким образом, в полевых условиях применимы преимущественно титриметрические и колориметрические методы. Это - не самые чувствительные методы. Так, титриметрически очень трудно определить вещество, если его концентрация меньше, чем 10^{-4} моль/л. Минимальная концентрация, определяемая колориметрически - 10^{-6} моль/л. Таким образом, если концентрации веществ ниже указанных значений, их полевое определение требует дополнительных ухищрений. Одним из таких ухищрений может быть предварительное адсорбционное концентрирование, которое может повысить чувствительность колориметрического анализа примерно в 100 раз, то есть до 10^{-8} моль/л. та чувствительность - видимо, предел для дешевых методов химического анализа. В таких концентрациях в природных водах могут присутствовать макрокомпоненты (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), растворенные газы (CO_2 , O_2) а также мезокомпоненты (Fe(II), Fe(III), Al(III), NH_4^+ , фосфаты, силикаты, NO_3^- , F^-). Тяжелые металлы могут быть обнаружены дешевыми методами, только в очень загрязненных водоемах, где их концентрация намного превышает предельно

допустимую. Пестициды, полиароматические углеводороды и хлорорганические соединения вряд ли вообще можно обнаружить в полевых условиях, если только не применять специальные биосенсоры.

В данной брошюре описано определение макро- и некоторых мезокомпонентов, а также интегральных характеристик качества воды. Описанные методы отработаны автором по крайней мере в трех полевых экспедициях.

Температура. Не является характеристикой качества воды, однако определяет скорость (больше температура - больше скорость) многих процессов в водоеме и влияет на все равновесия в водоеме. От нее, в частности, зависит максимально возможное содержание кислорода и углекислого газа в воде (выше температура - меньше растворимость), а также в некоторой степени - результаты определения рН.

Цветность. Большинство окрашенных веществ, присутствующих в природных водах, это гумусовые кислоты - весьма устойчивый продукт неполного разложения органических веществ. В первом приближении цветность может характеризовать концентрацию растворенного органического вещества (больше органики - больше цветность). Высокая цветность воды, как правило, говорит о ее болотном происхождении (наиболее высокоцветная вода (до 500°, то есть цвет чая средней крепости) - пропитывает слои торфа на верховых болотах. Влияет на растворимость и биологическую доступность микрокомпонентов, в первую очередь железа. Под действием кислорода воздуха медленно уменьшается за счет окисления органики.

По нормам, цветность воды в системе централизованного водоснабжения не должна превышать 20° [1], колодезной - 30°. Однако автор спокойно пил воду торфяного болота с цветностью 300° (но без запаха).

Прозрачность. Определяется концентрацией взвешенных частиц, каковую и характеризует (больше прозрачность - меньше взвесей). Возникает за счет выноса мелких частиц потоками воды или (при цветении водоемов) за счет плавающих в воде живых и мертвых водорослей. Как правило, увеличивается после дождя и в паводок. Влияет на количество света, проникающего в водоем. Высокая мутность мешает нормальному фотосинтезу водорослей. В спокойной воде взвешенные частицы медленно оседают на дно, поэтому мутность уменьшается.

Запах. Обусловлен в первую очередь серу- и азотсодержащими органическими соединениями, образующимися при разложении органики (как правило, отмершими растениями или экскрементами) в бескислородных и малоокислородных условиях. Иногда обусловлен канализационными или промышленными стоками. Запах характеризует восстановительную способность воды водоема (чем больше запах - тем более восстановительная среда) или степень антропогенного загрязнения водоема (больше запах - больше грязи). При этом запах сероводорода (тухлых яиц) или болотной тины характеризует восстановительные способности а запах аммиака, навоза и специфические химические запахи - антропогенных воздействий. Вода с выраженным запахом непригодна для жизни большинства организмов, так как либо ядовита, либо не

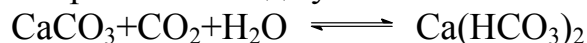
содержит кислорода. При контакте воды с кислородом воздуха запах быстро исчезает, так как соответствующие вещества легко окисляются.

Запах в питьевой воде не должен превышать 2 балла [1].

рН. Величина, характеризующая кислотность водоема. Определяется соотношением концентраций и силой растворенных кислот (H_2SO_4 , H_2SO_3 , гумусовых, NH_4^+ , H_2CO_3 , $H_2PO_4^-$, H_2S) и оснований (NH_3 , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , HCO_3^- , гуматов). В большинстве незагрязненных водоемов России (кроме болот) рН определяется в первую очередь соотношением концентраций растворенных гидрокарбонатов и гуматов с одной стороны и углекислого газа и гумусовых кислот - с другой и колеблется от 6.5 в зимний период до 8 в летний. В водах верховых болот определяется в основном растворенными гумусовыми кислотами и серной кислотой и имеет значение 3.5-5.5. Влияет на растворимость и доступность для живых существ различных компонентов, в первую очередь микроэлементов. Как правило, водоемы с высоким рН более устойчивы к загрязнению тяжелыми металлами, так как в этих случаях ионы тяжелых металлов гидролизуются и перестают усваиваться организмами. рН также влияет на конформацию мембранных белков, а следовательно, проницаемость клеточных мембран, поэтому может определять флористический и фаунистический состав водоема.

По нормам, рН питьевой воды должна лежать в пределах 6.0-9.0 [1], хотя автор пил воду торфяных болот с рН 4.5.

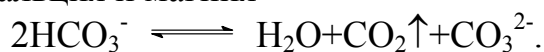
Общая щелочность. Иными словами - концентрация всех растворенных в воде оснований. В средней полосе России на 90% формируется за счет HCO_3^- -ионов. Гидрокарбонаты появляются в водоеме в результате реакции карбонатных пород (в первую очередь известняка $CaCO_3$ и доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) или силикатных пород с растворенным в воде углекислым газом:



Наибольшая общая щелочность - в водоемах, бассейн которых сложен известняками. Они определяют рН и буферную емкость водоема по отношению к кислотам (чем больше щелочность - тем больше кислоты водоем сможет нейтрализовать без фатальных последствий для себя).

Общая щелочность питьевой воды должна лежать в от 0.5 мМ (ориентировочно [2]) до 6.5 мМ [1].

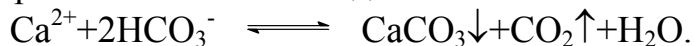
Свободная щелочность. Иными словами - концентрация сильных оснований (дающих $pH > 8.2$). Как правило формируется растворенными карбонатами. Может появляться в растворе, содержащем много гидрокарбонатов и мало углекислого газа. Очень редко определяется аммиаком (в фекальных стоках). Карбонаты образуются при медленном гидролизе гидрокарбонатов в водах, не содержащих кальция и магния



Наряду с гидрокарбонатами, определяет рН и буферную емкость воды.

Общая жесткость. Иными словами - сумма концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Появляются в воде при реакции карбонатных или глинистых пород с растворенным углекислым газом (см. выше). Участвуют в карбонат-

гидрокарбонатном равновесии, влияя на общую щелочность. Во многом определяют ионную силу воды (особенно пресной), которая влияет на конформацию мембранных белков и, как следствие, на проницаемость клеточных мембран, что немаловажно для мелких водных организмов. Магний необходим растениям для формирования хлорофилла. Выводятся из водоема либо связываясь с гумусовыми кислотами с образованием нерастворимых гуматов, либо при разложении гидрокарбонатов в теплой воде:



Большая часть в итоге стекает в моря и океаны.

Общая жесткость питьевой воды должна лежать в пределах от 0.75 (ориентировочно, [2]) до 3.5 мМ [1].

Растворенный кальций. Один из составляющих общей жесткости. К нему относится все, что о ней сказано. Кроме того, без кальция не могут сокращаться клетки. Он также необходим для строительства костей позвоночных животных и раковин многих моллюсков. Жизнь в условиях недостатка кальция затруднена.

Хлориды. Большая часть хлоридов попадает в водоемы с дождевой водой. Иногда вымываются из глубинных соляных пластов (р. Кама). В засушливых зонах попадает в водоемы за счет капиллярного поднятия засоленных подземных вод. Большие количества хлоридов попадают в водоемы с фекальными и бытовыми стоками, поэтому повышенное содержание хлоридов в водоеме по сравнению с окрестными водоемами - признак антропогенного загрязнения. Хлориды необходимы для всех живых организмов, поскольку поддерживают постоянную ионную силу во внутриклеточных и межклеточных жидкостях, влияя на конфигурацию белков и водообмен через мембрану. Попад в воду, поглощаются из нее только в незначительной степени живыми организмами.

Предельно допустимая концентрация в питьевой воде - 10 мМ [1].

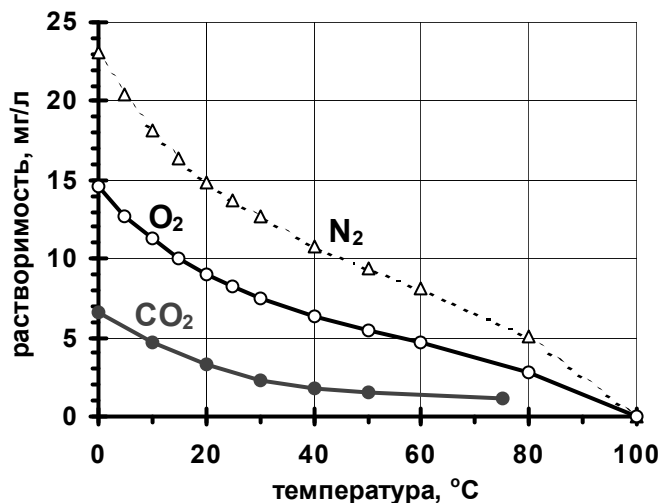


Рис. 1. Растворимость атмосферных газов в воде при разных температурах

концентрации кислорода (по сравнению с максимально возможными при данной температуре, Рис. 1), как правило, говорят о неблагоприятном состоянии водоема. Однако такое состояние может быть обусловлено как антропогенной нагрузкой, так и естественными факторами.

Кислород. Необходимый компонент для жизнедеятельности организмов. Во многом определяет скорость разложения органики и протекание других окислительно-восстановительных процессов, в первую очередь с участием железа. Его концентрация с одной стороны характеризует интенсивность газообмена между водой и атмосферой (чем больше - тем больше), а с другой - интенсивность процессов разложения органики (чем больше - тем меньше). Малые

В рыбохозяйственных водоемах содержание кислорода в пробе, отобранной до 12 часов дня должно быть не меньше 0.19 ммоль/л. Такая же концентрация кислорода должна быть в воде подо льдом [2].

Железо трехвалентное. Как правило, извлекается в воду из подстилающих пород. Выводится из воды в виде нерастворимого гидроксида при повышении рН. Его концентрация определяется множеством параметров, в том числе рН, окислительными свойствами воды и концентрацией комплексообразующих агентов.

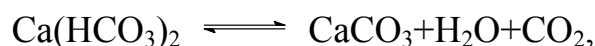
Железо общее. Представляет собой сумму концентраций двух- и трехвалентного железа. Двух- и трехвалентное железо находятся друг с другом в равновесии, которое контролируется растворенным кислородом, органикой, рН, комплексообразующими агентами, и другими факторами.

Содержание железа в питьевой воде не должно превышать 5 мкМ, хотя в некоторых случаях допускается 15 мкМ [1].

Кроме перечисленных, в настоящее время отрабатываются (или практически отработаны) методики определения нитратов, мочевины, фосфатов и алюминия.

Химические процессы, изменяющие состав природной воды при ее хранении

Если пробу воды из озера перелить в какую-либо небольшую емкость ее состав начнет постепенно изменяться. В первую очередь практически неминуемое изменение температуры может привести к выделению растворенных газов (в основном углекислого газа и кислорода). Выделение углекислого газа приведет к изменению рН. Кроме того, изменение температуры приводит к смещению равновесия



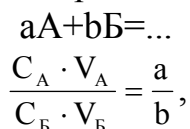
что в свою очередь вызывает изменение общей щелочности и содержания кальция в воде. Подобные процессы происходят также с магнием и железом. Хранение пробы также вызывает сдвиг равновесия между двух- и трехвалентным железом за счет ускорения процессов окисления кислородом воздуха и восстановления растворенной органикой. Сотрясения, которым неминуемо подвергается проба ускоряют процессы выделения газов и образования осадков, кинетически заторможенные в спокойной воде. Это влияет на рН, общую щелочность, содержание кальция, магния и железа. Живые организмы, попадающие в пробу из озерной воды также вносят свой вклад в изменение состава воды при хранении за счет потребления различных веществ (в первую очередь кислорода, нитратов, фосфатов и микроэлементов) в ходе своей жизнедеятельности.

Описание методик анализа воды

Сущность используемых методов

Титрование. Предположим, нужно определить концентрацию вещества А (например Cl⁻). Для этого берут вещество Б, которое способно количественно

прореагировать с А по строго определенному уравнению реакции (в нашем примере это AgNO_3 , реакция - $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$). Вещество Б при этом называется титрантом. Готовят раствор титранта строго определенной молярной (моль/л) концентрации (полученный раствор строго определенной концентрации называют стандартным раствором). Берут также индикатор, цвет которого различается в присутствии и отсутствии определяемого вещества или в присутствии и отсутствии свободного титранта (в нашем примере это K_2CrO_4 , сообщающий красный цвет осадку AgCl , если в растворе присутствует избыток Ag^+). В колбу для титрования отбирают строго определенный объем (аликвоту) анализируемого раствора. К пробе добавляют титрант до изменения окраски индикатора. Определяют объем титранта, пошедшего на титрование. Исходя из этого объема вычисляют молярную концентрацию определяемого компонента. Для реакции



где C_A и C_B - молярные концентрации соответствующих компонентов, V_A и V_B - их объемы. В нашем примере $a=b=1$, а значит

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Cl}^-}}.$$

Для измерения объема пробы используют мерные пипетки или (в случае больших объемов) - цилиндры. Для измерения объема титранта используют бюретку - проградуированную в миллилитрах и десятых долях миллилитра стеклянную трубку. Пошедший на титрование объем определяют по разности между конечным и начальным показанием бюретки.

Колориметрия. Метод заключается в том, что при добавлении специального индикатора определяемое вещество приобретает окраску, интенсивность которой прямо пропорциональна концентрации вещества. Например, индикатор на ионы Fe^{3+} - сульфосалициловая кислота, с которой эти ионы образуют ярко окрашенный комплекс. Измерив интенсивность окраски и сравнив с интенсивностью окраски в стандартных растворах с известной концентрацией, можно довольно точно определить концентрацию анализируемого вещества.

Для количественного измерения интенсивности окраски случат специальные приборы - фотоэлектроколориметры. К сожалению, в полевых условиях эти приборы неприменимы, поэтому приходится использовать другой подход. А именно, интенсивность окраски прямо пропорциональна не только концентрации окрашенного вещества, но и длине оптического пути, который луч света проходит через это вещество. Поэтому если добавить индикатор к стандартному раствору и раствору с неизвестной концентрацией и подобрать оптические пути в полученных растворах так, чтобы интенсивность окраски в них сравнялась (а это можно сделать на глаз), то отношение концентраций (C) рабочего и стандартного раствора будет обратным отношением длин оптических путей (h):

$$C_{\text{проб}} = C_{\text{ст}} \cdot \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{проб}}}$$

Обычно для сравнения интенсивности используют две пробирки и наблюдают окраску раствора сверху. При некоторой тренировке таким способом концентрацию удастся определить так же точно, как и на приборе.

Использование обратных отношений оптических путей пригодно если и вода, и аналитический реагент не окрашены. Если аналитический реагент окрашен (например, реагент на Al^{3+} - эриохромцианин R - имеет желтую окраску, а его комплекс с алюминием - синюю), то приходится готовить шкалу сравнения - серию из нескольких растворов, содержащих известную концентрацию определяемого компонента и определенное количество индикатора. Окраску пробы, к которой добавлен индикатор сравнивают со стандартами. Считают, что концентрация определяемого вещества в пробе соответствует концентрации в стандартном растворе с наиболее близким оттенком.

Точность колориметрического метода с использованием стандартной шкалы определяется разностью между концентрациями стандартных растворов. Ее имеет смысл делать 10-20%. Стандартную шкалу также можно использовать для определения рН.

Одна из разновидностей колориметрического метода - использование индикаторных бумаг. Однако этот метод гораздо хуже, чем метод, использующий растворы. Во-первых, он менее чувствителен, поскольку длина оптического пути в растворе намного больше, чем в бумаге. Во-вторых, по причине маленького объема раствора, попадающей на бумагу, и большого количества индикатора на ней, индикатор способен изменять параметры раствора. Так, индикатор в бумагах для определения рН способен изменять рН раствора, который на него попадает. Если раствор концентрированный, этого не будет заметно, а если разбавленный (а природные воды, как правило - разбавленные растворы), то определяемый рН может не иметь ничего общего с действительностью. В-третьих, при сравнении окраски бумаги с эталонными окрасками может возникнуть ошибка, связанная с некорректной цветопередачей шкалы сравнения. И, наконец, при использовании покупных бумаг (особенно импортных), далеко не всегда известна химическая сущность процессов, протекающих на бумаге, а поэтому нельзя ничего сказать о правильности результатов в тех или иных условиях. Поэтому использовать индикаторные бумаги практически не имеет смысла.

Методики анализа воды

Температура

Измеряют термометром.

Запах

В стакан с широким верхом (можно использовать обрезанную сверху пластмассовую бутылку) наливают пробу воды и нюхают. Запах оценивают в баллах:

0 - нет запаха

1 - очень слабый запах (чувствуется, что "что-то есть", но определению не поддается)

2 - слабый (обнаруживается, если обратить на это внимание)

3 - заметный (легко обнаруживаемый)

4 - отчетливый (обращает на себя внимание, делает воду непригодной для питья)

5 - сильный (настолько сильный, что делает воду непригодной для питья).

Кроме того, существуют качественные характеристики запаха. Наиболее распространенные - травяной, тинный, фекальный и сероводородный (тухлые яйца).

Прозрачность

Белый пластмассовый диск диаметром 30 см погружают на веревке в воду до тех пор, пока он не перестанет быть виден. Глубина, на которой он перестал быть видимым и характеризует прозрачность воды. Измеряется в см.

Цветность

Берут две пробирки-компаратора. В одну из них наливают пробу. В другую - стандартный раствор с цветностью 20°, 100° или 500° (в зависимости от окраски воды) до тех пор, пока интенсивности окраски при взгляде сверху не сравняются. Линейкой измеряют высоту столба пробы ($h_{\text{пробы}}$) и высоту столба стандарта ($h_{\text{стандарта}}$). Цветность (в градусах) Ц° вычисляют по формуле:

$$\text{Ц}_{\text{пробы}}^{\circ} = \frac{\text{Ц}_{\text{стандарта}}^{\circ} \cdot h_{\text{стандарта}}}{h_{\text{пробы}}}$$

Общие замечания. Часто оттенок природной воды не соответствует оттенку стандартного раствора. При этом точность снижается.

pH

В пластмассовую пробирку помещают 0.15 мл р-ра бромкрезолового пурпурного и 1.5 мл пробы. Окраску полученного раствора сравнивают с окраской этого индикатора в растворах с известным pH (стандартная шкала). Если окраска совпадает с каким-либо раствором стандартной шкалы - значит pH пробы соответствует pH стандартного раствора. Если раствор желтее стандарта pH 5.4, значит в пробе $\text{pH} < 5.4$ и нужно повторить аналогичную процедуру с бромкрезоловым синим. Если индикатор в пробе опять будет желтее, чем бромкрезоловый синий при $\text{pH} 4.6$ - повторить с бромфеноловым синим.

Если при сравнении пробы с бромкрезоловым пурпурным со стандартной шкалой оказывается, что раствор более пурпурный, чем стандарт с $\text{pH} 6.4$ - переходят к бромтимоловому синему, а если окраска окажется такой же, как при $\text{pH} 7.6$ - к тимоловому синему.

Общая щелочность с бромфеноловым синим

(методику используют, если проба не дает окраски с фенолфталеином)

В сосуд для титрования на ≥ 150 мл помещают 100 мл пробы и несколько капель раствора бромфенолового синего. Титруют 0.05M раствором HCl до перехода окраски из синей в желтую.

Общая щелочность

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{пробы}}}$$

где C - концентрация, V - объем.

Общие замечания. Если бромфеноловый синий сразу при добавлении в пробу приобретает желтую окраску, значит основания в воде отсутствуют (такое обычно бывает в болотных водах).

Бромфеноловый синий добавляют в таком количестве, чтобы синяя окраска индикатора в пробе была хорошо заметна.

Химическая сущность. Все основания реагируют с HCl . Когда оснований не остается (pH становится ок. 4), происходит переход окраски индикатора.

Общая щелочность с метиловым оранжевым

(методику используют вместо предыдущей, если нет бромфенолового синего)

В сосуд для титрования на ≥ 150 мл помещают 100 мл пробы и несколько капель раствора метилового оранжевого. Титруют 0.05М раствором HCl до начала появления красной окраски.

$$\text{Общая щелочность } C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{пробы}}}$$

Общие замечания. Переход окраски (особенно в высокоцветных пробах) заметен плохо.

Для того, чтобы “поймать” переход, желателно приготовить раствор свидетеля - точно такую же пробу, в которую добавлен раствор метилоранжа. Окраску титруемой пробы сравнивают с окраской свидетеля и прекращают титрование, когда окраска начнет различаться.

Титрование проводят несколько раз. Объем ушедшей кислоты во всех повторностях должен уложиться в диапазон не более, чем 0.3 мл.

Свободная и общая щелочность.

(методику используют, если проба дает окраску с фенолфталеином)

В сосуд для титрования вносят цилиндром 100 мл пробы и несколько капель спиртового раствора фенолфталеина. Титруют 0.05М раствором HCl до исчезновения окраски.

$$\text{Свободная щелочность } C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{пробы}}}$$

После этого в ту же пробу добавляют несколько капель раствора бромфенолового синего и титруют тем же раствором HCl до перехода окраски из желтой в синюю.

Общая щелочность

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{(\sum V_{\text{HCl}}) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{пробы}}}$$

где $\sum V_{\text{HCl}}$ - сумма объемов HCl , ушедших при определении свободной и общей щелочности.

Общие замечания. Если на титрование в общей сложности уходит меньше 3 мл HCl , объем пробы увеличивают в два раза.

Вместо бромфенолового синего можно использовать метиловый оранжевый (см. предыдущую методику).

Химическая сущность. Фенолфталеин окрашен только при $\text{pH} > 8.2$, то есть в щелочной среде, которую создают только сильные основания. Когда они прореагируют с HCl , остаются слабые основания, оттитровываемые по бромфеноловому синему, pH перехода окраски которого лежит в гораздо более кислой области (pH ок. 4).

Сильные кислоты

(методику используют только при анализе высокоцветных вод)

В сосуд для титрования вносят цилиндром 100 мл пробы и несколько капель тимолового синего. Титруют со свидетелем 0.01М раствором NaOH до начала перехода окраски из желтого в синюю.

$$\text{Концентрация сильных кислот } C_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{пробы}}}$$

Общие замечания. Переход, обычно бывает весьма размыт, поэтому объем ушедшей кислоты в нескольких повторностях должен уложиться в диапазон 1-1.5 мл. Соответственно, точность приведенной методики невелика.

По этой методике оттитровывается также растворенный в воде углекислый газ. Поэтому титровать нужно быстро, а перемешивать - аккуратно, стараясь не допускать попадания в пробу пузырьков воздуха.

Химическая сущность. Тимоловый синий имеет интервал рН перехода окраски 8.0-9.6. При этих значениях рН сильные и слабые кислоты практически полностью реагируют с основаниями, однако очень слабые кислоты с основаниями реагируют не полностью. За счет неполной реакции переход окраски размазан.

Хлориды (Cl)

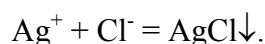
В сосуд для титрования вносят цилиндром 100 мл исследуемой воды, растворяют ~10 мг гидрокарбоната натрия (если рН воды > 6.5, этого можно не делать), добавляют ~1 мл 5% раствора K₂CrO₄ и титруют 0.01М раствором AgNO₃ до появления оранжево-красной окраски.

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{пробы}}}$$

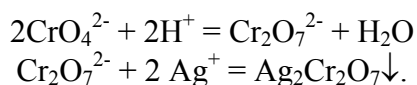
Общие замечания. Переход окраски происходит очень плавно, поэтому желателен свидетель. Для приготовления свидетеля делают прикидочное титрование, титруя до появления не вызывающей сомнения красной окраски. После этого в отдельную колбу наливают такой же объем пробы, как и при титровании и добавляют половинный объем нитрата серебра от ушедшего при грубом титровании. При точном титровании окраску титруемой пробы сравнивают с окраской свидетеля. Титрование прекращают, когда окраска начнет различаться.

Если хлорид-ионов в пробе нет вообще, то перехода окраски не будет наблюдаться даже при добавлении очень больших объемов AgNO₃ (10-15 мл на 100 мл пробы). При этом раствор будет оставаться прозрачным (если хлориды присутствуют, он мутнеет). После добавления большого объема AgNO₃ получается нечто вроде золотого дождя на кровавом фоне. Это говорит об отсутствии хлоридов в пробе (вернее, о том, что их концентрация меньше, чем 5·10⁻⁵ М).

Химическая сущность. Нитрат серебра реагирует с хлоридами с образованием нерастворимого хлорида серебра:



Когда в растворе не остается хлорид-ионов, на поверхности осадка хлорида серебра сорбируются хромат-ионы, придавая осадку красный цвет. Если Среда слишком кислая, хромат-ионы превращаются в бихромат-ионы, которые раньше времени образуют с серебром нерастворимый красный осадок:



Чтобы слегка подщелочить среду, в пробу добавляют гидрокарбонат натрия.

Общая жесткость (Ca+Mg)

В сосуд для титрования вносят цилиндром 100 мл исследуемой воды. Добавляют 5 мл аммиачно-сульфидного реагента и эриохром черный Т на кончике шпателя. Титруют при сильном перемешивании 0.025М раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в голубую.

$$\text{Общая жесткость } C_{\text{Ca+Mg}} = \frac{V_{\text{ЭДТА}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{пробы}}}$$

Общие замечания. Если вода высокоцветная, то вместо перехода окраски из розовой в голубую, может наблюдаться обесцвечивание. В этом случае количество индикатора желательно увеличить.

Химическая сущность. В щелочной среде (которая создается смесью аммиака и хлорида аммония) ЭДТА образует с кальцием и магнием прочное комплексное соединение, причем, поскольку соединение с кальцием прочнее, он связывается в первую очередь. Эриохром черный Т образует с магнием розовое комплексное соединение. Когда весь магний связывается с ЭДТА, высвобождается свободный индикатор синего цвета.

Сульфид натрия добавляют, чтобы связать ионы железа, которые тоже могут реагировать с ЭДТА. Индикатор перетирают с NaCl, чтобы его было удобнее отбирать (иначе интенсивность окраски будет слишком велика). Растворы эриохрома не используют, поскольку они не устойчивы.

Кальций (Ca²⁺)

В сосуд для титрования вносят цилиндром 100 мл исследуемой воды. Добавляют 5 капель свежего концентрированного раствора NaOH, 3-4 капли Na₂S 5% и мурексид на кончике шпателя. Титруют при сильном перемешивании 0.025М раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в фиолетовую.

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{пробы}}}$$

Общие замечания. Если щелочи добавлено мало, или индикатор разрушился, перехода окраски в фиолетовую наблюдаться не будет.

Химическая сущность. В сильнощелочной среде ионы магния выпадают в осадок в виде нерастворимого Mg(OH)₂, который не реагирует с ЭДТА. В результате ЭДТА оттитровываются только ионы кальция. Если в щелочи присутствуют карбоаты, в осадок также выпадает CaCO₃, что искажает результаты титрования.

Растворенный в воде кислород (O₂)

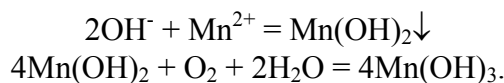
Отбор пробы. Пробу воды зачерпывают с небольшой глубины в склянку с известным объемом (от 100 до 300 мл), заполняя ее до краев. Непосредственно у водоема в емкости добавляют пипеткой по 1 мл конц. раствора MnCl₂ и конц. раствора KI+KOH, опуская концы пипеток в воду. Емкость сразу же закрывают пробкой, вытесняя ей лишнюю воду и не допуская возникновения пузырьков воздуха. Перемешивают содержимое склянки, опрокидывая ее не менее 15 раз.

Анализ пробы. В сосуд для титрования (объем не менее 1,5 объема склянки для отбора пробы) наливают 3-5 мл HCl конц. Жидкость из склянки переливают в колбу для титрования и перемешивают. Образовавшейся жидкостью обмывают склянку для отбора пробы и результат выливают обратно. Если осадок не растворился - срочно доливают еще HCl конц. Выделившийся иод оттитровывают 0.02 М раствором Na₂S₂O₃ до светло-желтой окраски, быстро прибавляют 1 мл 0.5% крахмала и дотитровывают тиосульфатом до исчезновения окраски.

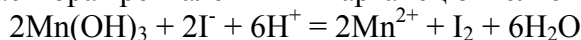
$$C_{O_2} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{4 \cdot V_{пробы}}$$

Общие замечания. В холодное время года для титрования можно использовать 0.05 М раствор $Na_2S_2O_3$.

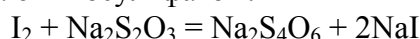
Химическая сущность. В щелочной среде образуется $Mn(OH)_2$, который окисляется кислородом:



При подкислении раствора трехвалентный марганец окисляет иодид калия:



Выделяющийся иод оттитровывают тиосульфатом:



Крахмал (синее в присутствии йода и теряет окраску, когда весь иод восстанавливается тиосульфатом) добавляют тогда, когда иода почти не остается, поскольку иначе иод будет десорбироваться с крахмала очень медленно, и результаты окажутся неточными.

Железо трехвалентное (Fe^{3+}).

Берут две пробирки-компаратора. В одну из них наливают пробу и добавляют 2-3 шпателя сульфосалициловой кислоты. В другую наливают стандартный раствор сульфосалицилата железа 10 мкМ или 50 мкМ (в зависимости от того, насколько интенсивно окрашена проба) до тех пор, пока интенсивность окраски в пробирках при взгляде сверху не сравняется. Линейкой измеряют высоту столба в пробирке с пробой и в пробирке со стандартом.

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+} \text{ стандарта}} \cdot \frac{h_{\text{стандарта}}}{h_{\text{пробы}}}, \text{ где } h - \text{высота столба жидкости в пробирке со}$$

стандартом и с пробой соответственно.

Примечание: если окраска в пробе развивается медленно, это говорит о наличии взвеси соединений Fe^{3+} . В таком случае делается два анализа: в одном интенсивность окраски пробы сравнивают со стандартом как можно быстрее (определяя Fe^{3+} растворенное), в другом - через 10 мин после смешения реагентов (определяя все Fe^{3+}).

Химическая сущность. Сульфосалициловая кислота в кислой среде (которую она сама же и создает) образует с железом красно-лиловое комплексное соединение.

Железо общее ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$).

Определяют также, как и Fe^{3+} , но в пробу кроме сульфосалициловой кислоты добавляют 1-2 шпателя $(NH_4)_2S_2O_8$. Когда проба станет прозрачной, сравнивают интенсивности окраски, как в случае трехвалентного железа.

Химическая сущность. Персульфат окисляет двухвалентное железо до трехвалентного, которое и реагирует с сульфосалициловой кислотой.

Замечания и комментарии к методикам

Общие замечания.

Все используемые в методиках концентрации (если не оговорено иного) - молярные (моль/л).

Реактивы (за исключением тех, которые нужно готовить в день использования) желательно готовить перед экспедицией.

Проанализированные растворы можно спокойно выливать на землю - большого ущерба окружающей среде они не нанесут. Нельзя выливать проанализированные растворы в то место, откуда берется проба.

Возможны изменения методик в зависимости от материального обеспечения.

Любой химик, проводящий анализы в полевых условиях, должен быть готов к самым разным неожиданностям.

Замечания по титриметрическим методикам

Любое титрование нужно повторять как минимум трижды, причем объем титранта должен уложиться в диапазон, указанный в методике. Если диапазон в методике не указан, то ± 1 деление бюретки. Из полученных результатов вычисляют среднее, и его подставляют в формулу для расчета концентраций.

Концентрация добавляемых индикаторов (если не оговорено иное) должна быть достаточной, чтобы заметить переход окраски, но не более того.

Переход окраски (кроме определения общей кислотности и хлоридов в разбавленных растворах) происходит достаточно резко - с 1-2 капель. Поэтому титрант нужно добавлять по каплям.

Если концентрация титруемых веществ в водоеме мала, то точность определения резко снижается, поскольку цена деления шкалы бюретки становится соизмеримой с общим объемом титранта. В этом случае (если объем ушедшего титранта меньше, чем 30 минимальных делений бюретки) рекомендуется увеличивать объем пробы в 2-3 раза.

Если на титрование уходит больше одной бюретки титранта, рекомендуется уменьшать объем пробы.

Замечания по колориметрическим методикам

Желательно, чтобы любые колориметрические измерения (цветность, железо и т.д.) проводило несколько человек, и потом усреднять результаты.

Сосуды, в которых проводятся колориметрические измерения нужно перед измерением ополаскивать тем веществом, который в них наливают (стандартом или пробой).

Подготовка полевой лаборатории к работе

При подготовке экспедиции, включающей проведение полевых химических анализов нужно иметь ввиду, что полевая экспедиция всегда требует камеральной поддержки. Все, что может быть приготовлено перед экспедицией в лабораторных условиях (в базовой лаборатории) должно быть приготовлено там. Поэтому на подготовку полевой лаборатории часто уходит не меньше времени, чем собственно на проведение анализов.

Приготовление реактивов

!!! Все реактивы готовят на дистиллированной воде !!!

Разбавление растворов

Поскольку все растворы стандартизируются так, чтобы была известна их молярная концентрация (моль/л), поэтому при приготовлении или разбавлении растворов нужно точно задавать их объем. Обычно это делают при помощи мерных колб. Например, чтобы приготовить раствор NaCl 0.1М, отвешивают 5.85 г вещества, растворяют в воде и в мерной колбе доводят объем до 1 литра (можно отвесит 0.585 г и довести объем до 100 мл). Если нужно приготовить 0.01М раствор из 0.1М, нужно взять 10 мл 0.1М раствора, перенести в мерную колбу на 100 мл и довести водой до метки, то есть разбавить в 10 раз. Увы, мерные колбы малодоступны. Однако при работе с разбавленными растворами (а именно с такими растворами, как правило, работают в полевых условиях), можно считать, что при смешении двух растворов их объем складывается. Поэтому чтобы приготовить 0.01М раствор из 0.1М, можно взять 10 мл 0.1М раствора и 90 мл воды.

При растворении в воде твердых веществ, если масса вещества составляет менее 1% от массы воды, в которой его растворяют, объемом твердого вещества можно пренебречь. То есть, чтобы приготовить 0.1М раствор NaCl можно взять 0.585 г его растворить в 100 мл воды.

Общие принципы приготовления стандартных растворов

Одна из проблем при подготовке полевой лаборатории - приготовление стандартных растворов, то есть растворов с известной концентрацией.

Такие растворы удобно готовить из фиксаналов (стандарт-титров) разбавляя их в соответствии с инструкцией. Однако фиксаналы дороги, поэтому часто их приходится готовить из навесок твердых веществ. Поэтому для приготовления стандартных растворов в базовой лаборатории обязательно должны находиться весы и, желательно, мерные колбы. Весы вполне можно использовать аптечные или фотографические. Хотя самый маленький разновес у них - 10 мг, массу, кратную 10 мг можно взвесить с точностью, лучшей, чем $\pm 1\%$ (при условии, что с весами и разновесами хорошо обращались на протяжении всей их истории).

При помощи весов и мерных колб готовят так называемые первичные стандартные растворы (на жаргоне - первичные стандарты). Первичные стандарты можно приготовить далеко не для всех реактивов. Многие реактивы содержат примеси, поэтому нет гарантии, что определенная масса содержит строго определенной количество вещества. В этом случае точную концентрацию раствора приходится определять, титруя приготовленный раствор каким-либо первичным стандартом.

Например, невозможно приготовить первичные стандарты ни HCl (поскольку HCl - газ), ни H₂SO₄ (поскольку ее реальная концентрация никогда точно не известна), ни NaOH (поскольку он гигроскопичен и поглощает углекислый газ). Их приходится определять, титруя неким первичным стандартом. Стандарты, концентрация которых была определена по первичному стандарту, называются вторичными.

В качестве первичного стандарта для кислот и щелочей хорошо зарекомендовал себя поташ - K₂CO₃. Для приготовления первичного стандартного

раствора поташа с концентрацией 0.05М отвешивают 1.38 г этого вещества, предварительно прогретого при 110-150°C (чтобы удалить поглощенную воду). Навеску растворяют в воде и доводят объем раствора до 200 мл (если нет мерной колбы - растворяют в 200 мл воды).

Для приготовления вторичного стандарта 0.1М HCl можно поступить следующим образом. Взять концентрированную HCl (~11 М) и разбавить ее в 10 раз (например, 10 мл кислоты + 90 мл воды). Отобрать пипеткой 10 мл полученного раствора и оттитровать 0.1М раствором K₂CO₃ по бромфеноловому синему или метиловому оранжевому (см. методики определения общей щелочности). Концентрацию HCl можно рассчитать:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

Для приготовления вторичного стандарта NaOH 0.1М в 100 мл воды растворяют 0.4 г NaOH. Отбирают 10 мл раствора и оттитровывают его вторичным стандартом HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения малиновой окраски. Концентрацию NaOH рассчитывают по формуле

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

Аналогичным образом можно готовить вторичные стандартные растворы других концентраций и других веществ.

Цветность

Для приготовления стандартного раствора цветности 0.09 г K₂Cr₂O₇ и 2 г CoSO₄·7H₂O растворяют в воде, добавляют 1 мл H₂SO₄ конц и доводят до 1 л. Получают стандартный раствор 500°. Для получения стандартного раствора 100° раствор 500° разбавляют 0.1% H₂SO₄ в 5 раз, для получения 20° - в 25 раз.

Стандартная шкала pH

Готовят растворы индикаторов:

- 20 мг бромфенолового синего в 100 мл воды
- 50 мг бромкрезолового синего в 100 мл воды
- 20 мг бромкрезолового пурпурного в 100 мл воды
- 20 мг бромтимолового синего в 100 мл воды
- 50 мг тимолового синего в 100 мл воды.

Готовят растворы для приготовления буферов (растворов с известным pH). Во все растворы добавляют 1 каплю хлороформа либо взвеси иодоформа (чтобы не плесневели). Для приготовления взвеси иодоформа к пузырьку иодной настойки добавляют 50-100 мг пищевой соды и греют 15 минут на водяной бане.

Раствор №1: 5.26 г лимонной кислоты и 50 мл 1 М NaOH. Объем раствора довести водой до 250 мл

Раствор №2: 8.21 г гидрофталата калия в 250 мл раствора.

Раствор №3: 2.27 г KН₂РO₄ в 250 мл раствора.

Раствор №4: 2.97 г Na₂НРO₄ в 250 мл раствора.

Раствор №5: 4.77 г Na₂B₄O₇·10H₂O (буры) в 250 мл раствора.

Раствор 0.1 М HCl (см. стр. 18)

Раствор 0.1 М NaOH (см. стр. 18)

Далее в соответствии с таблицей готовят буферные растворы с определенным рН:

рН	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8
Объем HCl 0.1M, мл	6	5.7	5.5	5.2	4.8	4.4	3.9	3.2	2.3	1.2					
Объем р-ра №1, мл	4	4.3	4.5	4.8	5.2	5.6	6.1	6.8	7.7	8.8					
Объем р-ра №2, мл											2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Объем NaOH 0.1M, мл											2.9	3	3.5	4	4.3

рН	6	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	8	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0
Объем р-ра №3, мл	8.8	8.2	7.4	6.3	5.1	3.9	2.7	1.8	1.1						
Объем р-ра №4, мл	1.2	1.8	2.6	3.7	4.9	6.1	7.3	8.2	8.9						
Объем HCl 0.1M, мл										4.4	4.1	3.7	3.2	2.4	1.4
Объем р-ра №5, мл										5.6	5.9	6.3	6.8	7.6	8.6

После этого в пробирки для приготовления стандартной шкалы переливают буферный раствор и добавляют в десять раз меньший объем индикатора. Для интервала рН 3.0-4.4 индикатор - бромфеноловый синий, 4.6-5.2 - бромкрезоловый синий, 5.4-6.4 - бромкрезоловый пурпурный, 6.6 - 7.6 - бромтимоловый синий, 8.0-9.0 - бромтимоловый синий.

В зависимости от доступности можно брать и другие индикаторы и буферные растворы [3].

Щелочность (свободная и общая)

Приготовление 0.05M HCl - см. стр. 18.

Бромтимоловый синий - 100-250 мг индикатора в 50 мл воды

Метилоранжевый - 50-100 мг индикатора в 50 мл воды.

Фенолфталеин - 100-250 мг индикатора в 50 мл водно-спиртового раствора (40 об.%) или ацетона.

Сильные кислоты

NaOH 0.01M - см. стр. 18. Раствор NaOH не должен содержать примесь карбонатов. Для этого его готовят либо из фиксанала, либо из щелочи, не покрытой белесым налетом карбоната. И фиксанал, и щелочь растворяют в на дистиллированной воде, которую предварительно кипятили на слабом огне в течение как минимум часа. Раствор нужно хранить в мягкой пластмассовой таре. Воздух из тары нужно постоянно вытеснять.

Тимоловый синий - 100-250 мг в 50 мл воды.

Хлориды

K₂CrO₄ - 5 г реактива в 95 мл воды.

Для приготовления стандартного раствора нитрата серебра поступают следующим образом. Отвешивают на весах 1.7 г AgNO₃, растворяют в 1 литре воды и добавляют 0.5 мл HNO₃ конц. Полученный раствор нужно

стандартизировать, поскольку нитрат серебра не очень устойчив и в нем могут содержаться примеси.

Для стандартизации нитрата серебра готовят раствор хлорида натрия 0.01М. Для этого отвешивают 580 мг хлорида натрия, предварительно прогретого при 100-150°C (можно в электрической духовке или на электроплитке). Можно использовать поваренную соль марки “экстра”. Соль растворяют в 1 л воды. Отбирают 10 мл полученного раствора и титруют его нитратом серебра, как описано на стр. 14. Концентрация серебра рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot C_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

Раствор нитрата серебра хранят в темноте в темной посуде.

Если нитрата серебра нет, его можно сделать. Для этого нужно приобрести серебряный полтинник (выпуск 1921-25 года, стоит ок. 40 руб.) и растворить при нагревании в 20-30 мл HNO₃ конц. При этом раствор окрасится в голубой цвет (примесь меди к серебру), а кристаллы нитрата серебра при охлаждении выпадут в осадок. Их нужно промыть небольшим количеством холодной HNO₃ и подсушить на воздухе в темном месте.

Общая жесткость

Аммиачно-сульфидный реагент: 100 мл 25% аммиака и 20 г хлорида аммония растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 л. Туда же добавляют 5 г Na₂S.

Эриохром черный Т используют в виде смеси с сухим хлоридом натрия или калия в соотношении 1:100.

Для приготовления стандартного раствора ЭДТА отвешивают 9.3 г твердого препарата и растворяют в 1 л воды. В принципе, его необходимо стандартизировать, поскольку порошок ЭДТА достаточно гигроскопичен. Однако стандартизация ЭДТА - отдельная проблема, поэтому проще ЭДТА не стандартизировать, потеряв 2-3% в точности.

Кальций

Мурексид используют в виде смеси с сухим хлоридом натрия или калия в соотношении 1:100. Смесь неустойчива во влажном воздухе.

Раствор щелочи должен быть возможно более концентрированным. Готовить его нужно в день использования.

Вместо водного раствора щелочи можно использовать спиртовой. Такой раствор хранится 2-3 недели.

Растворенный кислород

KI+KOH. в 70 мл воды растворяют сначала 56 г KOH или 40 г NaOH, а затем - 15 г KI. Раствор должен быть бесцветным. Хранить в темноте.

MnCl₂. Готовят, растворяя 42.5 г кристаллогидрата в 60 мл воды и доводя объем раствора до 100 мл. Можно заменить сульфатом марганца, которого берут 48 г.

Крахмал растворяют в холодной воде в течении нескольких минут, после чего ~15 минут кипятят. К остывшему раствору добавляют одну каплю хлороформа или взвеси иодоформа (стр. 19), чтобы не плесневел.

Тиосульфат натрия. Взвешивают 4.96 г кристаллогидрата сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (можно использовать фиксаж нейтральный, который еще можно встретить в магазинах фототоваров, но его надо сперва растворить в небольшом количестве воды и профильтровать). Его растворяют в 1 литре воды и получают 0.02М раствор. По хорошему, его нужно стандартизовать (особенно если это фотографический фиксаж), однако проще поступиться 1-2% точности.

Железо трехвалентное

Для приготовления стандартного раствора сульфосалицилата железа нужно сперва приготовить раствор FeCl_3 известной концентрации. Для этого в мерную колбу на 250 мл наливают 1.5 мл насыщенного раствора FeCl_3 , добавляют 2-3 капли HCl конц. и доводят водой до метки. Далее нужно определить точную концентрацию железа в полученном растворе. Для этого в колбу для титрования наливают 10 мл приготовленного раствора, разбавляют дистиллятом ~до 50 мл, добавляют несколько капель раствора роданида калия или аммония и титруют 0.025 М ЭДТА до исчезновения красной окраски. Концентрацию железа рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{проб ы}}}$$

Определив концентрацию железа в приготовленном растворе, его разбавляют так, чтобы получился раствор 100 мкМ (10^{-4} М), и добавляют 0.5 г сульфосалициловой кислоты в расчете на литр полученного раствора.

Таким образом получают стандартный раствор 100 мкМ сульфосалицилата железа. Для приготовления растворов 10 и 50 мкМ полученный раствор разбавляют в 10 и 2 раза соответственно.

Стандартные растворы устойчивы в течение, по крайней мере, года.

Содержание полевой лаборатории

К полевой лаборатории предъявляются следующие требования:

- удобство для транспортировки
- удобство в использовании, в том числе в сложных погодных условиях.

В связи с этим все оборудование должно быть максимально легким, компактным, по возможности, не бьющимся и удобно упакованным. Единого дизайна лаборатории не существует, поскольку он зависит от имеющегося в наличии оборудования. Однако можно дать ряд рекомендаций.

В первую очередь, если полевые исследования проводятся в длительной экспедиции, имеет смысл разделить собственно лабораторию или несколько лабораторий (с которой группы непосредственно ходят по водоемам) и запас реактивов и оборудования (который лежит на базе экспедиции и из которого пополняются реактивы в полевых лабораториях по мере их расходования).

Оборудование

При использовании титриметрических методов необходимы емкость для титрования и бюретка. В качестве емкостей для титрования удобно использовать пластиковые бутылки из-под различных напитков (оптимально - 0.5 л) обрезанным верхом, либо прозрачными пузырьками из-под шампуней. При подготовке лаборатории их можно откалибровать, сделав отметки 100, 200 и 300 мл. Тогда эти же сосуды можно использовать для отбора проб воды.

Чтобы прокалибровать сосуды нужен мерный цилиндр либо весы. Сухой сосуд ставят на ровную поверхность, в него наливают 100 мл (или 100 г) воды и ставят отметку фломастером, либо ножиком.

Бюретка - это стеклянная или (лучше) пластмассовая трубка, прокалиброванная в единицах объема. При этом слив из бюретки должен легко контролироваться. В лабораторных условиях для этого на нижний конец надевают резиновый шланг, в который либо вставляют стеклянный шарик, либо зажимают хирургическим зажимом. Такая конструкция требует, чтобы бюретка стояла в штативе. В поле это неудобно. Гораздо удобнее взять достаточно короткую трубку (мы используем мерные пипетки), и надеть шланг с зажимом на нее *сверху*. Такую бюретку держат правой рукой. Мизинцем прижимая ее к ладони, а указательный и большой пальцы кладут на зажим. Чтобы набрать титрант, бюретку опускают в емкость с реактивом, отжимают зажим, потом засасывают раствор и зажимают шланг. При титровании сосуд с пробой берут в левую руку, бюретку направляют в стакан и зажим аккуратно отжимают. Сосуд с пробой при этом активно перемешивают круговыми движениями руки. Такую бюретку в процессе работы крайне нежелательно трясти, так как с нее могут неконтролируемо срываться капли.

Желательно, чтобы для каждого реактива была своя бюретка. Если этого достичь невозможно, то бюретки перед сменой реактивов нужно тщательно мыть. Для этого в отдельную пробирку наливают дистиллированную воду, после чего полностью заполняют ей бюретку и сливают на землю. Процедуру повторяют как минимум 3 раза.

Для колориметрических измерений по длинам оптических путей используют две одинаковых пробирки. Нужно следить за их диаметром, цветом и толщиной стекла и радиусом кривизны доньшка. Идеально, если доньшко у пробирок плоское.

Для приготовления стандартных колориметрических шкал желательно использовать небольшие пластмассовые или стеклянные пробирки. Анализ пробы нужно проводить в точно таких же пробирках. Пробирки обязательно должны герметично закрываться (в этом плане удобно использовать пластмассовые пробирки Эппендорфа или стеклянные пузырьки из-под аптечного нитроглицерина). Когда шкала готова, открывать эти пробирки нет необходимости, поэтому их можно полностью заплавить или запаять.

Для отбора индикаторов удобно пользоваться глазной пипеткой (1 капля соответствует 0.15-0.2 мл). После каждого индикатора пипетку нужно мыть дистиллированной водой. Для этого воду наливают в пробирку и из пробирки ее

засасывают пипеткой. После чего воду из пипетки выливают и процедуру повторяют не меньше двух раз.

Вот список оборудования, необходимый для проведения всех описанных анализов.

- Бюретка на 10 мл: минимум 1, оптимум - 4 (для HCl, ЭДТА, AgNO₃ и Na₂S₂O₃).
- Пипетки на 1 мл (нужны при определении кислорода): 2 (для соли марганца и KI/КОН).
- Сосуды для титрования - по числу работающих (обычно 2-3).
- Банка толстого стекла точно определенного объема (100-200 мл) с пробкой (для определения кислорода).
- Пробирки-компараторы: минимум пара, желательно 2-3 пары.
- Пробирки для проведения колориметрических измерений со стандартной шкалой: минимум 1, желательно 3-4.
- Ершик для мытья пробирок -1 (можно обойтись тряпочкой на проволоке).
- Глазная пипетка для добавления индикаторов.
- Термометр (желательно спиртовой, из тех, которые вешивают за окна).
- Диск белой пластмассы на веревке с грузиком.

Реактивы

Опыт показывает, что оптимально наличие в полевой лаборатории следующих реактивов:

Колориметрические стандарты:

Стандарты цветности 20°, 100° и 500° - по 50 мл.

Стандарты сульфосалицилата железа 10⁻⁵ и 5·10⁻⁵ М - по 50 мл

Шкала рН - 1 комплект

Индикаторы:

Бромфеноловый синий 0.02% - 10-20 мл

Бромкрезоловый синий 0.05% - 10-20 мл

Бромкрезоловый пурпурный 0.02% - 10-20 мл

Бромтимоловый синий 0.02% - 10-20 мл

Тимоловый синий 0.05% - 10-20 мл

Бромфеноловый синий (0.2-0.5%) - 50 мл или метилоранж (0.1-0.2%) - 50 мл.

Фенолфталеин (0.2-0.5%) - 10-50 мл в зависимости от вероятности обнаружения воды со свободной щелочностью.

Тимоловый синий (0.2-0.5%) - 50 мл (при работе с высокоцветными водами) или 20 мл

K₂CrO₄ 5% - 50 мл

Эриохром черный Т - 1-2 г.

Мурексид - 1-2 г.

Крахмал - 20 мл

Титранты:

0.05М раствор HCl - 100-200 мл

0.01М раствор NaOH - 100-200 мл (только при работе с высокоцветными водами)

0.01M раствор AgNO₃ - 100-200 мл
0.025M раствор ЭДТА - 100-200 мл
0.02M раствор Na₂S₂O₃ - 100-200 мл

Прочее:

Аммиачно-сульфидный реактив - 50 мл
NaOH конц. свежеприготовленный - 10-20 мл
KI/КОН 20 мл
Соль марганца конц. - 10-20 мл
Сульфосалициловая кислота твердая - 20 г
Персульфат аммония или натрия - 20 г
Дистиллированная вода - 500 мл

Кроме того, в зависимости от количества проводимых анализов, на базе экспедиции необходимо иметь запас реактивов, дистиллированной воды и быющегося оборудования (в первую очередь, пробирок). Для экспедиции на 100 человеко-дней в лесной зоне России хватает 5-кратного запаса реактивов по сравнению с содержащимися в одной лаборатории. Однако в степной или полупустынной зоне, где концентрация растворенных солей гораздо выше, это количество придется увеличивать.

Мурексид необходимо хранить в твердом виде и перетирать (или перемешивать на бумажке) с солью по мере необходимости.

Упаковка

В качестве емкостей для реактивов хорошо подходят пластмассовые закрывающиеся пузырьки из-под шампуней, напитков и лекарств. Для хранения запасных растворов титрантов подходят пластмассовые бутылки из-под напитков, которые удобно подписывать фломастерами-стеклографами.

Желательно, чтобы вся лаборатория была упакована в одну переносную емкость. В качестве такой емкости хорошо подходят пластмассовые ящички для инструментов или старые пластмассовые кейсы. В принципе, можно запаковывать реактивы и оборудование и в обычные полевые сумки. Если в лаборатории много стеклянной посуды, ее придется предохранять от ударов. Это можно сделать при помощи пенопластовых прокладок.

Для упаковки бюреток и термометров обязательно нужны прочные тубы (примерно такие, в которых хранят медицинские градусники, только побольше и попрочнее). Их можно склеить самостоятельно из листов картона или бумаги для рисования, промазанных водостойким клеем и скрученных в 2-3 слоя. Глухие концы туб удобно забивать корковыми пробками.

Для хранения и переноски запаса реактивов идеально подойдет старый фибровый чемоданчик.

Организация проведения анализа

Как показывает практика, полевой анализ оптимально проводить группами по 3 человека. При этом один человек делает все колориметрические измерения, второй определяет кислород и хлориды, а третий — щелочность, жесткость и кальций. Хотя участники группы могут распределить работу и по другому.

Как показывает практика, выполнение анализа группой из трех человек по полной программе занимает примерно час, хотя когда участники набивают руку, процесс протекает быстрее.

Результаты анализов желательно записывать в специальный бланк, образец которого приведен в приложении. Перед экспедицией таких бланков нужно изготовить с запасом.

Организация анализа природных вод в зимних условиях

Зимой полевой химический анализ, особенно титрование, затруднены во-первых, поскольку проба и реагенты замерзают в ходе анализа, а во-вторых потому, что аналитики замерзают еще сильнее. Поэтому пробы приходится доставлять в лабораторию. Пока их доставляют и анализируют, их состав изменяется (см. выше). Кроме того, пока пробы доставляют, они могут замерзнуть, что приведет к увеличению концентрации всех компонентов в незамерзшей части и к уменьшению - во льде. Чтобы помешать этим изменениям приходится принимать следующие меры:

- все анализы проводить на отапливаемой базе экспедиции
- отказаться от исследования водоемов, удаленных от базы (время доставки пробы от которых больше часа)
- выходы за пробами на дальние водоемы совершать на лыжах в быстром темпе
- отбирать пробы в большие емкости (2 литра) и заматывать емкости тряпьем, чтобы хоть как-то затруднить их теплообмен с окружающим холодным воздухом
- держать доставленные пробы в холодном месте (оптимальная температура +4°C)
- доставлять на базу одновременно не больше одной пробы и общими силами ее быстро анализировать
- пробы на кислород отбирать в отдельные стеклянные емкости и консервировать на месте в соответствии с методикой
- чтобы законсервированные пробы на кислород не замерзли и не вышибали пробки - доставлять их в лабораторию в карманах под куртками.
- установить следующую очередность анализа проб: рН, общая щелочность, железо, жесткость, кальций, кислород (из законсервированной пробы), цветность, хлориды

В результате удается не допустить замерзания проб. Специальная проверка в осенних условиях показала также, что подобная обработка практически не влияет на результаты анализа проб.

Литература и нормативные документы

1. ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая".
2. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М., 1993.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: "Химия", 1989.

Благодарности

Автор благодарит НИЦ “Нейроинформатика”, любезно предоставившую базу для проведения полевых экспедиций и учащихся Лицея “Вторая школа”, испытывавших и отработывавших описанные методики.

Приложение

Результаты анализа воды в водоеме

Экспедиция: _____

Наименование водоема: _____ Координаты водоема _____

Описание и примерный план водоема (с указанием места отбора пробы):

Показатель	Ед.изм.	Объем проб, мл	Результаты измерений	Среднее	Значение показателя	Химик
Температура	°С					
Прозрачность	см					
Запах	баллы					
рН						
Цветность	град					
Щелочность общ.	мМ					
Щелочность св.	мМ					
Сильные кислоты	мМ					
Жесткость	мМ					
Кальций	мМ					
Хлориды	мМ					
Растворенный O ₂	мМ					
Железо (III)	мкМ					
Железо общ.	мкМ					