

РД 52.08.26-88

Методические указания.

**Методика определения основных
минеральных и биогенных
компонентов в болотных водах.**

**Меркуриметрическое определение
хлоридов в болотных водах**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методика определения
основных минеральных и
биогенных компонентов
в болотных водах.

РД 52.08.26 -88

Ртутиметрическое определение
хлоридов в болотных водах
ОГСТУ

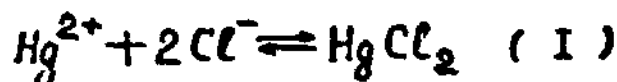
Дата введения

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие методические указания устанавливают порядок определения хлоридов ртутиметрическим методом в интервале содержания от 1 до 50 мг/дм³ в болотных водах цветности от 100 до 1000 градусов шкалы цветности.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Объемный ртутиметрический метод основан на титровании ионов хлора раствором окисной азотнокислой ртути $Hg(NO_3)_2$ со смешанным индикатором дифенилкарбазон-бромфеноловым синим. Ионы ртути при титровании связывают хлориды в малодиссоциированную хлорестую ртуть $HgCl_2$, а избыток их вступает в реакцию с индикатором, образуя комплекс фиолетового цвета.



Применение смешанного индикатора, в состав которого входит кислотнобазочный индикатор бромфеноловый синий, позволяет установить перед титрованием в испытуемом растворе необходимую величину pH , равную 3,0 - 3,5.

Минимальная определяемая концентрация хлоридов составляет 1 мг/дм^3 .

Определению мешают взвешенные и органические вещества.

Устранение влияния взвешенных веществ и окрашенных веществ при цветности воды выше 100 градусов шкалы цветности устраняется путем фильтрования и разбавления проб, как описано в разделах 5,6. Мешающим влиянием сульфатов, цианидов, фосфатов, ввиду их низких содержаний, не превышающих 1 мг/дм^3 в болотных водах, можно пренебречь.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

3.1. Весы аналитические типа ВЛР-200 по ТУ 25-06-1131-75 или другого типа, равнозначные по точности.

3.2. Посуда и вспомогательные устройства

3.2.1. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74Е вместимостью: $0,1 \text{ дм}^3$ - 2 шт.; 1 дм^3 - 2 шт.

3.2.2. Пипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью: 20 см^3 - 2 шт.; 25 см^3 - 2 шт.; 50 см^3 - 2 шт.

3.2.3. Колбы конические по ГОСТ 25336-82Е вместимостью: $0,25 \text{ дм}^3$ - 10 шт.

3.2.4. Микробюретки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью: 1 см^3 - 2 шт.; 2 см^3 - 2 шт.; 5 см^3 - 2 шт.

3.2.5. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 25 см^3 - 5 шт.

3.2.6. Шпатель по ГОСТ 9147-80Е - 1 шт.

3.2.7. Фильтры обеззоленные "красная лента" ТУ 6-09-1678-77-10 шт.

3.3. Реактивы

3.3.1. Ртуть II азотнокислая, I-водная по ГОСТ 4520-78, квалификации "х.ч."

3.3.2. Азотная кислота по ГОСТ 4461-77 квалификации "ч.д.а."

3.3.3. Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77 квалификации "ч.д.а."

- 3.3.4. Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 квалификации "х.ч."
 3.3.5. Дифенилкарбазон по ТУ 6-09-5205-85 квалификации "ч.д."
 3.3.6. Этиловый спирт по ГОСТ II547-80.
 3.3.7. Бромфеноловый синий по ТУ 6-09-3710-74 квалификации "ч.д.а."
 3.3.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы болотных вод отбирают в полиэтиленовые бутылки вместимостью 0,5 дм³ и I дм³. Объем отбираемой пробы должен составлять 1,5 дм³.

При отборе пробы бутылки предварительно ополаскивают исследуемой болотной водой.

В целях соблюдения требований герметически сразу после отбора пробы бутылку плотно закрывают полиэтиленовой крышкой с прокладкой.

Пробы не консервируют.

Пробы хранят в темном месте при температуре $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Максимальный срок хранения проб - I месяц.

Транспортировка проб производится в полиэтиленовых бутылках, упакованных в ящик.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Приготовление растворов, необходимых для проведения анализа

5.1.1. Приготовление раствора азотнокислой ртути с концентрацией 0,005 н

0,834 г азотнокислой ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ взвесить на аналитических весах, растворить в 100 см³ дистиллированной воды, содержащей 1,5 - 2 см³ азотной кислоты и перенести в мерную колбу вместимостью I дм³, довести до метки дистиллированной водой, перемешать. Нормальность раствора азотнокислой ртути устанавливают по точному раствору хлористого натрия 0,005 н.

5.1.2. Приготовление раствора смешанного индикатора
 0,5г дифенилкарбазона и 0,05 г. бромфенолового синего взвесить на аналитических весах, перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³

с помощью этилового спирта, довести до метки этиловым спиртом, перемешать. Хранить в темноте в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение месяца.

5.1.3. Раствор азотной кислоты 0,05 н

3,2 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 1 дм³.

5.1.4. Раствор гидроокиси натрия 0,05 н

2 г гидроокиси натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 1 дм³. Хранить в полиэтиленовой бутылке. Раствор устойчив в течение месяца.

5.2. Способы очистки лабораторной посуды

Посуду перед использованием в анализе моют и обезжиривают хромовой смесью. Остатки использованного для мытья реактива полностью удаляют промывкой посуды водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу.

5.3. Способы пробоподготовки

В случае присутствия в пробах взвешенных веществ пробы перед определением фильтруют через фильтр "красная лента".

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. При цветности проб болотных вод выше 100 градусов цветности, влияние цветности устраняют путем разбавления проб по таблице.

При определении ряда других компонентов в пробах болотных вод разбавление также проводят в соответствии с таблицей и Приложением.

Диапазон цветности, градусы платино-кобальтовой шкалы	Диапазон содержания компонента в пробе, мг/дм ³	Аликвотный объем пробы, см ³	Аликвотный объем дистиллированной воды, см ³
От 100 до 300 включ.	1-5	50	50
Св. 300 " 600 "	5-8	25	75
600 " 800 "	8-10	15	85
800 " 1000 "	10-50	10	90

6.2. В коническую колбу вместимостью 250 см³ отбирают в зависимости от цветности пробы необходимые аликвотные объемы боковой и дестигзированной воды, указанные в таблице. Затем добавляют 0,3 см³ смешанного индикатора с помощью пипетки вместимостью 1 см³ и устанавливают рН раствора в интервале 3,0 – 3,5. Для этого проводят следующие процедуры. Если после добавления индикатора раствор имеет синюю окраску, добавляют по каплям раствор азотной кислоты 0,05 н до появления желтой окраски и еще 0,5 см³ раствора азотной кислоты с помощью пипетки вместимостью 1 см³; если первоначальная окраска пробы с индикатором желтая, по каплям добавляют раствор гидроксида натрия 0,05н до появления синей окраски и затем по каплям раствор 0,05 н азотной кислоты до появления желтой окраски и еще 0,5 см³ раствора азотной кислоты 0,05 н. Раствор перемешивают и титруют.

7. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

7.1. Приготовление образца для установления концентрации азотнокислой ртути. Для установления точной нормальной концентрации азотнокислой ртути используют раствор хлористого натрия.

7.1.1. Приготовление раствора хлористого натрия с концентрацией 0,01 н

0,5844 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при температуре 500–600°С до полного удаления влаги, взвесить на аналитических весах, перенести в мерную колбу вместимостью 1 дм³, довести объем до метки дистиллированной водой, перемешать. Погрешность приготовления раствора не должна превышать 0,00014 н. Раствор хранить в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение шести месяцев.

7.1.2. Приготовление раствора хлористого натрия с концентрацией 0,005 н

С помощью пипетки поместить 50 см³ раствора хлористого натрия с концентрацией 0,01 н в мерную колбу вместимостью 100 см³, довести объем до метки дистиллированной водой и перемешать. Погрешность приготовления раствора не должна превышать 0,000073 н. Раствор хлористого натрия с концентрацией 0,005 н следует хранить не более недели.

8. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение объема 0,005 н раствора азотнокислой ртути, помещенной на титрование пробы, проводят, используя микровытесник вместительностью 1 или 2 см³ с ценой деления 0,01 см³.

Пробы титруют, тщательно перемешивая раствор, до перехода окраски от желтой через розовую к фиолетовой.

В тех случаях, когда переход от розового к фиолетовому цвету нечетко выражен, измерение объема, соответствующего точке эквивалентности реакции, проводят при появлении устойчивого розового окрашивания.

Измерение объема раствора азотнокислой ртути, помещенной на титрование пробы, проводят с точностью до 0,01 см³.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Расчет содержания хлоридов в пробе проводят по формулам:

$$C_3 = \frac{N \cdot V_T \cdot 1000}{V_{пр}} \quad (2)$$

$$C_p = C_3 \cdot Э_{Cl^-} \quad (3)$$

- где C_3 - содержание хлоридов в пробе, мг-экв/дм³,
 N - нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути, г-экв/дм³,
 V_T - объем раствора азотнокислой ртути, необходимой на титрование пробы, см³,
 $V_{пр}$ - аликвотный объем пробы, см³,
 C_p - содержание хлоридов в пробе, мг/дм³,
 $Э_{Cl^-}$ - эквивалентный вес хлора, г.

Расчет концентраций хлоридов в пробе проводится ручным способом с учетом округления полученных результатов до 10^{-1} мг/дм³.

9.2. Характеристики суммарной погрешности измерений

$$5 \pm 0,5 \text{ мг/дм}^3 \quad P - 0,05$$

$$25 \pm 1,2 \text{ мг/дм}^3 \quad P - 0,95$$

10. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

10.1. По степени воздействия на организм ртуть азотнокислая по ГОСТ 12.1.007-76 относится к вредным веществам I класса опасности. Едкий натрий, азотная кислота относятся к вредным веществам 2 класса опасности. Этиловый спирт относится к вредным веществам 4 класса опасности. Содержание этих веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений, установленных по ГОСТ 12.1.005-76.

Работы следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

10.2. Оператор, которому поручено проведение анализа, должен быть проинструктирован о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами.

11. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, либо лица специального образования, но со стажем работы в лаборатории не менее 2 месяцев, освоившие проведение объемных титриметрических измерений.

12. НОРМЫ ЗАТРАТЫ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

Для проведения отбора анализа серии из десяти проб требуется:	
на отбор проб	3,2 чел./ч;
на приготовление реактивов и растворов	1,5 чел./ч;
за подготовку посуды	0,3 чел./ч;
на проведение анализа	0,5 чел./ч;
на проведение измерений	0,5 чел./ч;
на вычисление результатов	0,3 чел./ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обязательное

ДОПОЛНЕНИЯ К МЕТОДИКАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ И БИОГЕННЫХ
КОМПОНЕНТОВ В БОЛОТНЫХ ВОДАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

В коническую колбу вместимостью 250 см³ отмеривают пипеткой необходимый объем пробы болотной воды в зависимости от цветности, разбавляя ее в соответствии с таблицей РД 52.08. -88. Затем переливают с помощью мерного цилиндра 5 см³ буферной смеси, добавляют 0,04-0,05 г смеси сухого хромогена черного с хлористым натрием, перемешивают и сразу же титруют из микробюретки раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. В ряде случаев, когда проба с индикатором имеет не фиолетовый, а винно-красный цвет и не приобретает голубую окраску при титровании, пробу титруют до исчезновения розового окрашивания. Если при добавлении комплексона переход не наступает, добавляют в титруемую пробу 10 мг индикатора: появление синей окраски свидетельствует о перетитровании пробы. Определение повторяют, разбавив пробу еще вдвое, если переход и в этом случае не улавливается, хотя исходная окраска пробы с индикатором имела фиолетовый оттенок, а не чисто голубой цвет, считают, что жесткость менее 0,05 мг-экв/дм³. При расчете солевого баланса жесткость принимают равной 0,05 мг-экв/дм³. Расчет содержания суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} в мг/дм³ проводят по формуле

$$C_p = C_3 \cdot 16, \quad (1)$$

где C_p - содержание сумм кальция и магния в пробе, мг/дм³;
 $C_э$ - содержание сумм кальция и магния в пробе, мг-экв/дм³;
 16 - эквивалентный вес сумм кальция и магния.

Приготовление реактивов производят в соответствии с методикой определения жесткости, изложенной в Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1977 (в дальнейшем по тексту - Руководство).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

В болотных водах кальций определяют в соответствии с Руководством. При этом в качестве индикатора рекомендуется применять сухую смесь мурексида с хлористым натрием (1:100). Если на титрование сумм кальция и магния идет меньше 0,5 см³ комплексона 0,02 н, то определение кальция не проводится. При этом принимают, что 50% эквивалентного веса сумм кальция и магния приходится на кальций и 50% - на магний.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

В случае высокоцветных (свыше 500 градусов шкалы цветности) болотных вод пробам предварительно выпаривают: 50 см³ проб в стакане на 100 см³ упаривают на песчаной бане до объема 20-25 см³, предварительно подкислив ее 5 каплями HCl (1:1). Затем пробам фильтруют через фильтр "красная лента" в мерную колбу на 25 см³; стакан и фильтр промывают дистиллированной водой, собирают промывные воды в ту же колбу, доводят объем раствора в колбе до метки и далее проводят определение, как описано в Руководстве. Расчет содержания кремния проводят с учетом 2-кратного концентрирования.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Для болотных вод применяют фотоколориметрическое определение цветности на основе установления цветности разбавленной пробы методом колориметрического титрования. Сильноокрашенную пробу воды (свыше 500 градусов шкалы цветности) разбавляют в 10 раз (10 см³ исходной пробы в мерной колбе на 100 см³) и определяют ее цветность методом колориметрического титрования, как описано в Руководстве.

Затем готовят серию проб, разбавляя исходную пробу в 8, 6, 4, 2 раза, используя градуированные пипетки и мерные колбы. Цветность разбавленных проб устанавливают расчетным путем.

Пример расчета цветности.

Исходную пробу сильноокрашенной воды разбавляют в 10 раз. Цветность разбавленной пробы, найденная методом колориметрического титрования, составит 85 градусов шкалы цветности. При этом цветность исходной пробы равна соответственно 850 градусов. При разбавлении исходной пробы в 8, 6, 4, 2 раза получены следующие значения цветности: 106, 142, 212, 425 градусов.

Определяют оптическую плотность для серии проб на ФЭК любой модели, в кювете 20 мм, $\lambda = 375-425$ нм, (СФ № 3). Строят калибровочный график в координатах: цветность — оптическая плотность.

Цветность воды в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику. Если измеренная оптическая плотность исследуемой пробы находится на границе градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив пробу.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

В связи с тем, что проведение определения нитратов в болотных водах методом восстановления на кадмиевом редукторе не представляется возможным из-за разрушения материала колонки гуминовыми веществами, определение нитратов рекомендуется проводить только для вод мелководных болот с концентрацией нитратов не менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Во избежание разрушения редуктора пробы предварительно разбавляют в 10-20 раз.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ

Для окрашенных болотных вод рекомендуется предварительное визуально-колориметрическое определение нитритов: в пробирки на 100 см³ отбирают 50 мл проб, добавляют 5 см³ раствора реактива Грисса, перемешивают и выдерживают на водяной бане 30-40 минут. Если окраска проб не приобретает розовый оттенок, считается, что нитриты отсутствуют - содержание нитритов менее 5 мкг/л. Для проб, в которых наблюдается появление розовой окраски, проводят фотоколориметрическое определение, как описано в Руководстве. При определении оптической плотности проб исследуемой воды без реактива Грисса обязательно добавление в пробу 5 см³ смеси уксусной и сульфаниловой кислот (0,25 г сульфаниловой кислоты разбавляют в небольшом объеме 12% уксусной кислотой и доводят объем до 150 см³ уксусной кислотой). Значение полученной оптической плотности вычитают из оптической плотности проб с реактивом Грисса.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ PH

Ввиду устойчивости показателя кислотности в высокоцветных кид-

лых болотных водах, определение pH проводят не в полевых, а лабораторных условиях по истечении не более 3-4 недель с момента отбора проб на pH-метре любой модели. Определение является обязательным для болотных вод.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Для болотных вод возможно только экспериментальной пламенно-фотометрическое определение, изложенное в Руководстве. При определении рекомендуется использование полиэтиленовых стаканов. Пробы перед определением не фильтруют.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТОВ

Применяется pH-потенциометрическое определение для болотных вод с pH выше 5,5 в соответствии с Руководством. В водах, имеющих pH ниже 5,5, содержание гидрокарбонатов принимается равным нулю.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЯ

Содержание аммония в болотных водах определяют фенолгипохлористым методом по "Временным методическим указаниям", внедренным в сеть ОГСН в 1979г.

Определение общего растворенного фосфора, бихроматной окисляемости - в соответствии с Руководством.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОСКОМГИДРОМЕТА

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 26

о метрологической аттестации

ртутиметрической методики выполнения измерений
содержаний хлоридов в болотных водах

На основании результатов метрологической аттестации, проведённой _____ в ГГИ, данная МВИ допускается к применению в лабораториях Госкомгидромета для сильноокрашенных болотных вод.

Результаты метрологической аттестации МВИ.

Значения показателей воспроизводимости и правильности МВИ

Интервалы измеряемых содержаний хлор-ионов, мг/дм ³	Показатель воспроиз- водимости σ (Δ)	Показатель правильности (Δ_c)
1 - 10	0,20	0,23
10 - 50	0,33	0,35

Зам. директора ГГИ

Вутлянский В.С.

Зам. директора ГХИ,
главный метролог

Клюшач В.А.

