главное управление

Гидрометеорологической службы

при совете министров ссср

\_\_\_\_\_\_\_\_\_

гидрохимический институт

**РУКОВОДСТВО**

**ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ**

**ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ**

Под редакцией

д-ра хим. наук проф. а. д. семенова

гидрометеоиздат - ленинград 1977

**КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ХРОМОГЕН ЧЕРНЫМ**

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа неокра­шенных и слабоокрашенных вод с величиной жесткости выше 0,5 мг-экв/л.

**Принцип метода.** Метод основан на титровании пробы воды раствором двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кис­лоты (комплексон III, ЭДТА, трилон Б, версен) в щелочной среде с индикатором хромоген - черным.

Раствор комплексона III образует с ионами магния и кальция малодиссоциированные комплексы типа

Na2H2(компл. III ) + Са2+ → Na2Ca (компл. III) + 2Н2+;

 ←

Na2H2 (компл. III) + Mg2+→Na2Mg (компл. III)+ 2Н2+.

 ←

Поскольку соединения кальция с комплексоном III менее диссоциировано по сравнению с комплексным соединением маг­ния, при титровании вначале с комплексоном III связываются ионы кальция, а затем магния.

Индикатор хромоген – черный (Na3HIn) образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс красно-фиолетового цвета, который при добавлений комплексоиа III как более диссо­циированный разрушается. Магний при этом переходит в соеди­нение с комплексоном III и окраска индикатора хромоген чер­ного переходит в голубую

 голубой красно-фиолетовый

Na2H In + Mg2+ → MgH In + 2Na+,

←

красно-фиолетовый голубой

MgH In + Na2H2 (компл. III) →MgH2 (компл. III) + Na2HIn.

←

Поскольку окраска раствора зависит не только от изменения содержания магния, но и от величины рН .необходимо последнюю поддерживать около 10 добавлением буфера.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концен­трация 0,5 мг-экв/л. Относительное стандартное отклонение *U* при концентрациях от 10 до 50 мкг-экв/л составляет 0,5% (п = 20). Продолжительность определения единичной пробы 5—6 мин. Серияиз 10 проб определяется в течение 1 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают ионы железа (выше 10 мг/л), кобальта (выше 0,1 мг/л), никеля (выше 0,1 мг/л), алюминия (выше 20 мг/л), меди (выше 0,3 мг/л), марганец, цинк, а также коллоидные, взвешенные и окрашенные органические вещества.

Для устранения влияния ионов меди, присутствие которой в наибольшей степени может искажать результаты определений, создавая не резкий переход окраски в эквивалентной точке ти­трования, в пробу добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора диэтил- дитиокарбамината натрия или 1 мл 2%-ного раствора сульфида натрия Na2S. Можно добавлять 0,2—0,5 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина NH2OH.HCl. При этом устраня­ется влияние марганца, железа, алюминия и цинка.

Взвешенные и коллоидные вещества удаляют фильтрованием пробы воды через мембранный фильтр 0,45 мк. Интенсивно окра­шенные воды предварительно пропускают через колонку *(d =*  1 ~~:~~1,5 см, *h* = 15~~:~~20 см), наполненную активированным углем БАУ со скоростью 2 мл/мин \*.

**Ход определения.** В коническую колбу емкостью 150—200 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой пробы воды (см. «Качественное определение»), добавляют 5 мл буфер­ного раствора и 5—7 капель индикатора (или 10—15 мг сухой смеси). Жидкость перемешивают и титруют раствором комплек­соиа III до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую.

**Расчет.** Общую жесткость *Сх* в мг-экв/л находят по формуле

*Сх  = Nn .*1000 ,

 *V*

где *N —* нормальность раствора Комплексона III; *п* – объем раствора комплексона, пошедшего на титрование пробы, мл; *V* — объем пробы воды, взятый для определения, мл.

**Реактивы**

Раствор двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кис­лоты (комплексона III), 0,02 н. 3,75 г комплексона III растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мер­ной колбе до 1 л. Точную нормальность комплексона III опреде­ляют по стандартному раствору хлористого цинка.

 2. Буферный раствор NH4C1 + NH4OH. 20 г хлористого аммония х. ч., растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл концентрированного раствора аммиака NH4OH, х. ч. и доводят объем в мерной колбе до 1 л.

 3. Индикатор эриохромчерный Т, специальный ЕТ-00, х. ч., готовят одним из следующих способов:

 а) 0,5 г препарата хромоген – черного растворяют в 10 мл бу­ферного раствора и доводят объем в мерной колбе до 100 мл эти­ловым спиртом;

 б) 0,5 г препарата хромоген – черного тщательно истирают в фар­форовой ступке с 50 г хлористого натрия.

 4. Стандартный раствор хлористого цинка ZnCl2 0,01 н., готовят из металлического цинка, гранулированного без мышьяка, х. ч. 0,3269 г цинка, предварительно очищенного соляной кисло­той, промытого дважды дистиллированной водой и высушенного при 100° С для удаления влаги помещают в мерную колбу на 1 л, в которую затем наливают 10—15 мл дважды дистиллированной воды и 3 мл концентрированной соляной кислоты. После пол­ного растворения цинка объем жидкости в колбе доводят до метки дважды дистиллированной водой.

Если навеска Zn не точно 0,3269 г (что соответствует 0,0.1 н. раствору ZnCl2), проводят расчет нормальности получившегося раствора хлористого цинка

*N= а . 0,01 ,*

0,3269

где  *N* — нормальность раствора хлористого цинка; *а* — навеска хлористого цинка, г.

**Определение нормальности комплексона** **III**.В коническую колбу емкостью 150—200 мл добавляют 10 мл стандартного рас­твора хлористого цинка, 5 мл буферного раствора, 10—15 мг сухой смеси. Жидкость тщательно перемешивают и титруют рас­твором комплексона III до перехода окраски от красно - фиоле­товой к голубой.

 Расчет нормальности комплексона III производят по формуле

*N1=  N2 V*2 *,*

 *V*2

где *N1*— нормальность раствора комплексона III; *V*1—объем комплексона, пошедший на титрование, мл; *N*2 — нормальность стандартного раствора хлористого цинка; *V2* — объем стандарт­ного раствора хлористого цинка, мл.

**Посуда**

 1.Колбы конические на 150—200 мл — 10 шт.

 2. Бюретки на 25 мл — 2 шт.

 3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.

 5 мл — 1 шт.

 10 мл — 12 шт.

 25 мл — 1 шт.

 50 мл — 1 шт.

 100 мл — 1 шт.

 4. Шпатель стеклянный — 1 шт.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

 1.А л е к и н О. А., А н д р е е в а Н. М. Расчет постоянной жесткости по данным анализа. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 4, с. 225—239.

 2. Вода питьевая. ГОСТ 2874-73. М., Государственный комитет стандартов СМ СССР, 1974, с. 3.

 3. К у л ь с к и й Л. А. Химия и технология обработки воды. М., 1954.

 4. Смирнов А. С. Методы анализа воды, накипи и шлама. М., 1957.

 5. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы хими­ческого анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 119—125.

 6. Barnard А. I., В г о a d Н. Flaschka. The EDTA titration. — «Che­mist. Analyst», vol. 45, N 86, p. 1956.

 7. Q e e t z C. A., S m i t h R. C. Evaluation of various methods and rea­gents for total hardness and calcium hardness in water. — «Iowa State & Sci.», 1959, vol. 34, N 81.

 8. К e m p P. H. Chemistry of natural waters. — «Water Res.», Pergamon Press, 1971, vol. 5, p. 933—941.

 9. Schwarzenbach G. H., Flaschka H. Complexometric titra­tions, 2nd ed., N. Y. Barnes Inc., 1969.