

**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.

ИД 52.08.26 -88

Ртутиметрическое определение  
хлоридов в болотных водах  
ОБСТУ

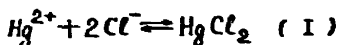
Дата введения

**1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ**

Настоящие методические указания устанавливают порядок определения хлоридов ртутиметрическим методом в интервале содержания от 1 до 50 мг/дм<sup>3</sup> в болотных водах цветность от 100 до 1000 градусов эквалы 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-бромфеноловый синий. Ионы ртути при титровании связывают хлориды в малодиссоциированную хлористую ртуть  $HgCl_2$ , а избыток их вступает в реакцию с индикатором, образуя комплекс фиолетового цвета.



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

Минимальная определяемая концентрация хлоридов составляет  $1 \text{ мг/дм}^3$ .

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 сульфитов, цианидов, фосфатов, ввиду их низких содержаний, не превышающих  $1 \text{ мг/дм}^3$  в болотных водах, можно пренебречь.

### 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

3.1. Весы аналитические типа ВНР-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.;  $1 \text{ дм}^3$  - 2 шт.

3.2.2. Пипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью:  $20 \text{ см}^3$  - 2 шт.;  $25 \text{ см}^3$  - 2 шт.;  $50 \text{ см}^3$  - 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:  $1 \text{ см}^3$  - 2 шт.;  $2 \text{ см}^3$  - 2 шт.;  $5 \text{ см}^3$  - 2 шт.

3.2.5. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82Е вместимостью  $25 \text{ см}^3$  - 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, квалификация "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 ИИ547-80.

3.3.7. Бромфеноловый синий по ТУ 6-09-S710-74 квалификации "ч.д.в."

3.3.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

#### 4. ОТБОР ПРОБ

Пробы болотных вод отбирают в полиэтиленовые бутылки вместимостью 0,5 дм<sup>3</sup> и 1 дм<sup>3</sup>. Объем отбираемой пробы должен составлять 1,5 дм<sup>3</sup>.

При отборе пробы бутылки предварительно ополаскивают исследуемой болотной водой.

В целях соблюдения требований герметичности 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 - 1 месяц.

Транспортировка проб производится в полиэтиленовых бутылках, уложенных 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 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, содержащей 1,5 - 2 см<sup>3</sup> азотной кислоты и перенести в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, довести до метки дистиллированной водой, перемешать. Нормальность раствора азотнокислой ртути устанавливается 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 см<sup>3</sup>

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 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

5.1.4. Раствор гидроксида натрия 0,05 н

2 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. 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, лишние 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 <sup>3</sup>	Аликвотный объем пробы, см <sup>3</sup>	Аликвотный объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>
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 см<sup>3</sup> отбирают в зависимости от цветности пробы необходимые аликвотные объемы обочтой и дистиллированной воды, указанные в таблице. Затем добавляют 0,3 см<sup>3</sup> смешанного индикатора с помощью пипетки вместимостью 1 см<sup>3</sup> и устанавливают рН раствора в интервале 3,0 - 3,5. Для этого проводят следующие процедуры. Если после добавления индикатора раствор имеет слабую окраску, добавляют по каплям раствор азотной кислоты 0,05 н до появления желтой окраски и еще 0,5 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с помощью пипетки вместимостью 1 см<sup>3</sup>; 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 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты 0,05 н. Раствор перемешивают и титруют.

## 7. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ 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 дм<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия с концентрацией 0,01 н в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> 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, пошедшей на титрование пробы, проводят, используя микробurette вместительностью 1 или 2 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,01 см<sup>3</sup>.

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, пошедшей на титрование пробы, проводят с точностью до 0,01 см<sup>3</sup>.

## 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/дм<sup>3</sup>,  
 $N$  - нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути, г-экв/дм<sup>3</sup>,  
 $V_T$  - объем раствора азотнокислой ртути, необходимой на титрование пробы, см<sup>3</sup>,  
 $V_{пр}$  - аликвотный объем пробы, см<sup>3</sup>,  
 $C_p$  - содержание хлоридов в пробе, мг/дм<sup>3</sup>,  
 $Э_{Cl}$  - эквивалентный вес хлора, г.

Расчет концентраций хлоридов в пробе проводитсялучным способом с учетом округления полученных результатов до  $n \cdot 10^{-1}$  мг/дм<sup>3</sup>.

### 9.2. Характеристика 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 взрывопожарная 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;
на 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

## I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>. При расчете солевого баланса жесткость принимают равной 0,05 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Расчет содержания сумм  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в мг/дм<sup>3</sup> проводят по формуле

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

где  $C_p$  - содержание сумми кальция и магния в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $C_э$  - содержание сумми кальция и магния в пробе, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  
 16 - эквивалентный вес сумми кальция и магния.

Приготовление реактивов производят в соответствии с методикой определения жесткости, изложенной в Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., Гидрометеосиздат, 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 сумми кальция и магния идет меньше 0,5 см<sup>3</sup> комплексона 0,02 н, то определение кальция не проводится. При этом принимают, что 50% эквивалентного веса сумми кальция и магния приходится на кальций и 50% - на магний.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

В случае высокоцветных (свыше 300 градусов шкалы цветности) болотных вод пробу предварительно выпаривают: 50 см<sup>3</sup> пробы в стакане на 100 см<sup>3</sup> упаривают на песчаной бане до объема 20-25 см<sup>3</sup>, предварительно подкислив ее 5 каплями HCl:1:1. Затем пробу фильтруют через фильтр "красная лента" в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup>; 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 см<sup>3</sup> исходной пробы в мерной колбе на 100 см<sup>3</sup>) 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 ФЖ 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 редуторе не представляется возможным из-за разрушения материала колонки гуминовыми веществами, определение нитратов рекомендуется проводить только для вод мелиорированных болот с концентрацией нитратов не менее  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ . Во избежание разрушения редутора пробы предварительно разбавляют в 10–20 раз.

### 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ

Для окрашенных болотных вод рекомендуется предварительное визуально-колориметрическое определение нитритов: в пробирки на 100 см<sup>3</sup> отбирают 50 мл проб, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора реактива Грисса, перемешивают и выдерживают на водяной бане 20–40 минут. Если окраске 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 пробы исследуемой воды без реактива Грисса обязательно добавление в пробу 5 см<sup>3</sup> смеси уксусной и сульфаниловой кислот (0,25 г сульфаниловой кислоты разбавляют в небольшом объеме 12% уксусной кислотой и доводят объем до 150 см<sup>3</sup> уксусной кислотой). Значение полученной оптической плотности вычитают из оптической плотности пробы с реактивом Грисса.

### 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Ввиду устойчивости показателя кислотности в высокоцветных водо-

лых болотных водах, определение рН проводят не в полевых, а лабораторных условиях по истечении не более 3-4 недель с момента отбора проб на рН-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 поливиниловых стаканов. Пробы перед определением не фильтруют.

#### 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТОВ

Применяется рН-потенциметрическое определение для болотных вод с рН выше 5,5 в соответствии с Руководством. В водах, имеющих рН 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 ОГСНК в 1979г.

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ГОСКОМГИДРОМСТА

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 26 \_\_\_\_\_.

о метрологической аттестации

меркуриметрической методики выполнения измерений  
содержаний хлоридов в болотных водах

На основании результатов метрологической аттестации, проведенной \_\_\_\_\_ в ГГИ \_\_\_\_\_, данная МВИ допускается к применению в лабораториях Госкомгидромета для сильноокисленных болотных вод.

Результаты метрологической аттестации МВИ.

Значения показателей воспроизводимости и правильности МВИ

Интервалы измеряемых содержаний хлор-ионов, мг/лм <sup>3</sup>	Показатель воспроиз- водимости $\sigma$ ( $\Delta$ )	Показатель правильности ( $\Delta_c$ )
1 - 10	0,20	0,23
10 - 50	0,33	0,35

Зам. директора ГГИ

Вуглевский В.С.

Зам. директора ГХИ,  
главный метролог

Кисотач В.А.