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

**НИТРАТЫ**

Источники. Присутствие нитратных ионов в поверхностных водах связано главным образом с внутриводоемными процессами, в первую очередь с процессом нитрификации — окислением аммо­нийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифици­рующих бактерий

+ OH-+O2 = H++ + H2O,

+2H2O =

Увеличение концентрации нитратных ионов наблюдается по­этому в летнее время в периоды массового отмирания фитопланк­тона и высокой активности нитрификаторов [7]. Возможно, что в поверхностных слоях воды при интенсивном воздействии ультра­фиолетовых лучей окисление аммония происходит химическим путем. Не исключена возможность осуществления этих реакций вне организмов при каталитическом воздействии ферментов.

Другим важным источником обогащения поверхностных вод нитратами являются образующиеся при атмосферных электриче­ских разрядах окислы азота, которые после поглощения атмо­сферные одами попадают на земную поверхность [3]. Содержание нитратов в атмосферных осадках достигает нередко 0,01 мг N/л.

Большое количество нитратов может поступать с промышлен­ными и бытовыми сточными водами, особенно со стоками после биологической очистки воды, где их концентрация может повы­шаться до 50 мг 1N/л.

Главными процессами, направленными на понижение концен­трации нитратных ионов, являются потребление их фитопланкто­ном и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органи­ческих веществ [12]

С6Н12Ое + 12 = 12+ 6С02 + 6Н20.

**Формы миграции.** В поверхностных водах нитратный азот находится в растворенной форме в виде нитратных ионов. Нитраты обладают слабой комплексообразующей способностью.

**Содержание в поверхностных водах.** В незагрязненных поверх­ностных водах концентрация нитратных ионов составляет*п •*10-3 *—* n*•*10-2 мг 1N/л [1, 3]. При переходе от олиготрофных к мезо- и эвтрофным водоемам абсолютная концентрация нитратного азота в общей сумме минерального азота возрастает. Во многих реках и водохранилищах содержание нитратов может достигать *п •*10-1 мг N/л [3, 6].

В морских водах среди минеральных форм азота преобладают нитратные ионы, их концентрация достигает в среднем 0,4-0,5 мг N/л [2, 13].

В распределении нитратов в водоемах по глубине прослежи­вается закономерное уменьшение их концентрации в слоях скопле­ния фитопланктона в период интенсификации процессов фотосин­теза. С глубиной концентрация нитратов повышается за счет реге­нерации в результате минерализации поступающих сверху остат­ков организмов. В более глубоких слоях при сильном уменьшении содержания кислорода и рН концентрация нитратов вновь па­дает [2].

Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. Режим нитратов характеризуется минимальным их содержанием в вегетационный период (сотые доли миллиграмма в литре). При интенсивно протекающем фотосинтезе нередко нитраты полностью исчезают из воды. Осенью содержа­ние нитратов начинает увеличиваться и достигает максимума зи­мой, когда при минимальном его потреблении происходит распад органического вещества и переход азота из органических форм в минеральные. Весной с повышением температуры и увеличением освещения вновь начинает увеличиваться жизнедеятельность рас­тений и соответственно потребление нитратов, что сказывается на падении их концентрации.

Свойства, целинаблюдения. Повышенное содержание нитра­тов указывает на ухудшение санитарного состояния водоема.

Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателейэвтрофикации водоема и степени его загрязненности органи­ческими азотсодержащими веществами, поступающими с быто­выми и сельскохозяйственными сточными водами. Если концен­трация аммонийных ионов в водоеме может быть использована в качестве одного из показателей «свежего» загрязнения, то повы­шенное содержание нитратов указывает на загрязнение в прошлом.

Кроме целей оценки качества воды, информация о распределе­нии и изменениях концентрации нитратов представляет интерес в гидробиологических и микробиологических исследованиях.

**Методы определения.** Из колориметрических методов в ана­лизе вод наиболее распространены методы с фенолдисульфоновой [5, 8, 10, 21], хромотроповой кислотами, салицилатом натрия [8, 11], дифениламином [4], бруцином [8, 21]. Все эти методы сравнительно просты и отличаются друг от друга чувствитель­ностью и степенью влияния различных посторонних веществ. Ме­тод с фенолдисульфоновой кислотой [5, 8, 10, 21], позволяющий определять до 0,5 мг /л, пригоден для анализа вод с невысоким содержанием хлоридных ионов. Концентрация хлоридов выше 10 мг/л, а также нитритов выше 0,2 мг/л искажают результаты анализа.

Метод с салицилатом натрия [8, 11] имеет более низкую чув­ствительность (минимальное определяемое количество нитратов 0,03 мг ), однако он пригоден для анализа вод, содержащих до 200 мг/л хлоридов и до 1 мг/л нитритов.

Определение нитратов при повышенном содержании хлоридов возможно при использовании бруцина. Этот метод требует малых объемов пробы на анализ и может быть автоматизирован [8, 21 ]. Ограничением метода является сравнительно невысокая чувстви­тельность и токсичность бруцина.

Для определения высоких концентраций нитратов, особенно в присутствии нитритных ионов, целесообразно использование метода с хромотроповой кислотой [21 ]. Метод менее чувствителен по сравнению с предыдущими, однако достаточно прост и в отсут­ствии высоких концентраций тяжелых металлов (≥20 мг/л), иодидов, иодатов, и селенатов дает хорошо воспроизводимые и надеж­ные результаты.

При применении полярографических методов нитрат-ион ката­литически восстанавливается капельным ртутным -электродом в присутствии уранил-иона [17, 21 ]. Наблюдается линейная зави­симость между диффузным током и содержанием нитратов. Метод малочувствителен' и применим для вод с содержанием нитоатов 5—30 мг/л.

Методы фотометрического определения нитратов в воде без применения реагентов по собственному поглощению в УФ-области спектра [18, 20, 21] также имеют невысокую чувствительность.

Представляют интерес экстракционно-фотометрические методы определения нитратов с тетрафениларсонием [15] и в виде нитро­толуола, получаемою предварительным нитрованием толу­ола 114].

Более селективны и чувствительны методы определения нитри­тов, образующихся при восстановлении нитратов. Предложен ряд способов восстановления нитрата до нитрита с последующим их определением по нитритам. И качестве восстановителей применяют гидразин [5, 16, 19 I, цинковую пыль [21 ], сплав Деварда [8, 10], металлический кадмии 1211, амальгамированный кадмий [21]. Достаточно эффективно восстановление металлическим кадмием, при котором нитраты практически количественно переходят в ни­триты. Эта способность кадмия значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная медь оседает на поверхность кадмия, образуя с ним гальваниче­скую пару [4, 23]. Метод может быть автоматизирован 122].

Для определения нитратов в поверхностных водах рекомен­дуется метод восстановления нитратов металлическим кадмием до нитритов с последующим снектрофотометрированием окрашенных растворов образующихся нитритных ионов с реактивом Грисса или с 1Ч-(нафтил)-этилендиамином и сульфаниламидом.

**Отбор, предварительная обработка и хранение проб.** Пробу воды объемом 150 мл фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Так как нитраты во времени неустойчивы, их необходимо опреде­лять сразу же после отбора пробы. Если анализ не может быть вы­полнен немедленно, пробу консервируют 2—4 мл хлороформа на литр воды и хранят при температуре 3—5° С не более 1—3 суток.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДО НИТРИТОВ

**Назначение метода.** Метод предназначен для определения ни­тратов в поверхностных водах с содержанием 0,01-0,35 мг Ы/л. В случае более высоких концентраций нитратов пробу перед определением необходимо разбавлять дважды дистиллированной водой.

**Принцип метода.** Метод основан на восстановлении нитратов металлическим кадмием

+ Сd + Н20 = + 2OН- + Сd2+

и последующем определении образующихся нитритов с реактивом Грисса или с N-(нафтил)-этилендиамином и сульфаниламидом (см. «Нитриты», с. 290). Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раство­ром соли меди. Восстановленная при этом медь оседает па поверх­ности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восста­новления нитратов зависит от рН раствора и максимальная при рН = 9,6. Продолжительность работы кадмиевого редуктора до­статочно велика — несколько сотен проб.

Оптическую плотность растворов нитритов определяют при к =536 нм (V — 18 600 см-1). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах от 0,010 до 0,35 мг N/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концен­трация 0,010 мг N/л. Относительное стандартное отклонение U при концентрациях от 0,100 до 0,300 составляет 5,0% *(п =* 30). Продолжительность определения единичной пробы 1 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 2 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают гумусовые веще­ства. Последние вступают во взаимодействие с медью и кадмием с образованием комплексных соединений, накапливающихся на поверхности металла и нарушающих нормальную работу редук­тора. Поэтому при анализе окрашенных вод необходима предва­рительная обработка исследуемой пробы активированной окисью алюминия, не содержащей нитратов.

Для этого в пробу окрашенной воды объемом 300—350 мл насы­пают окись алюминия объемом ~25 мл, хорошо взбалтывают, дают немного отстояться и фильтруют через неплотный бумажный фильтр (белая или красная лента).

При значительном содержании сероводорода предварительно добавляют CdCL2в небольшом избытке к сульфид-иону и отфиль­тровывают или центрифугируют осадок CdS. В противном случае на поверхности кадмия образуется сульфид, нарушающий работу редуктора. Потери, связанные с восстановлением небольшой части (—1%) [23] нитритов, присутствующих в водах при взаимодейст­вии раствора с кадмием, необходимо учитывать только в тех слу­чаях, когда содержание нитритов значительно превышает содер­жание нитратов. В этом случае вводится поправка на содержание нитритов по следующей формуле:

Сх = Сn — 0,99Cl,

где*Сх* — концентрация нитратов в пробе, мг N/л;

*С* — суммар­ная концентрация нитратов и нитритов после восстановления, мг N/л; п — степень разбавления исходной пробы воды;

Сх — концентрация нитритов в пробе, мг N/л.

Во всех остальных случаях эти потери не превышают погреш­ности метода. При работе с минерализованными водами влияние солей учитывают при построении калибровочного графика.

**Ход определения.** Для анализа отбирают две порции иссле­дуемой воды: 25 и 100 мл. В первой из них определяют нитриты (см. «Нитриты», с. 290), а во второй проводят восстановление ни­тратов до нитритов.

Для этого к 100 мл анализируемой воды, помещенным в колбу или стакан на 250 мл, прибавляют 2 мл раствора хлорида аммония. Содержимое колбы перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор со скоростью 8—10 мл/мин по секундомеру. Первые 70 мл пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают, последу­ющие 25 мл отбирают в отдельный приемник и сразу добавляют около 10 мг сухого реактива Грисса (на кончике скальпеля).Смесьперемешивают п через 10 мин измеряют оптическую плотность рас­твора на спектрофотометре (А, — 536 нм, v = 18 600 см-1) илифото- электроколорнметре (зеленый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см прошв дистиллированной воды. При низких концентра­циях нитритов (0,010—0,100 мг N/л) целесообразно использовать кюветы с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении кали­бровочной кривой также используют кюветы с толщиной слоя 5 см).

Содержание нитратов в мг N/л находят по калибровочной кри­вой.

**Построение калибровочной кривой.** Для построения калибро­вочной кривой в мерные колбы емкостью 100 мл приливают 0; 0,5;1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих рас­творов соответственно равны: 0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мг N/л. Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 299). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая па оси абсцисс концентрацию нитратов в мг N/л, на оси ординат оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нитратов*Сх* в MrN/л рассчитывают по формуле

*Сх = Сп — С1*

где *С* — концентрация (мг N/л) нитратов и нитритов в растворе, пропущенном через редуктор. Последнюю находят по калибро­вочной кривой для нитратов;

n — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют, *п* = 1; если взято 20 мл и разбавлено до 100 мл, *п -* 5 и т. п.);

Сх — концентрация нитритов в исследуемой воде, найденная по калибровочной кривой для нитритов, мг N/л.

Реактивы

1. Раствор хлорида аммония NH4C1, х. ч. 175 мг хлорида аммо­ния растворяют в дистиллированной воде и объем раствора дово­дят водой до 500 мл. Устойчив в течение нескольких месяцев.
2. Раствор сульфата меди CuS04-5H20, х. ч. 20 г сульфата меди растворяют и дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Готовят перед употреблением.

3. Кадмии металлический, 99,9%-ный, омедненный. Редуктор заполняют омедненным кадмием з виде опилок. Если их нет, опилки получают следующим образом: палочку кадмия [[1]](#footnote-1) укреп­ляют в настольных тисках и строгают пилой. Полученные опилки просеивают черезсито с размерами отверстий 2 и 0,5 мм. Исполь­зуют фракцию опилок, прошедшую через первое сито и задержав­шуюся на втором. 100 г полученных опилок промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, заливают 500 мл раствора сульфата меди и перемешивают до обесцвечивания раствора. Омедненный кадмий вместе с раствором переносят в колонку-редуктор (рис. 22), предвари­тельно заполненный дистиллирован­ной водой так, чтобы не было пузырьков воздуха. Омедненный кадмий переносят в колонку при непрерывном постукива­нии стеклянной палочкой с резиновой трубкой на конце. Необходимо, чтобы кадмий заполнял колонку равномерно без пустот. Высота слоя омедненного кадмия —25 см. Перед началом работы через колонку пропускают 300—500 млстандартного раствора нитрата калия с содержанием нитратов 0,2 мг N/л. Затем колонку промывают 100 мл дистиллирован­ной воды и пропускают стандартные растворы для построе­ния калибровочной кривой. Для проверки восстановительной способности кадмия перед каждой серией проб через редуктор пропускают стандартный раствор нитрата с концентрацией 0,10 мг 1Ч/л и определяют образующиеся нитритные ионы. Оптиче­скую плотность полученного раствора сравнивают с калибровоч­ной кривой, и если последняя снизилась более чем на 10%, кадмий необходимо регенерировать. Для этого его переносят в стакан ем­костью 500 мл и промывают 300 мл 5%-ной соляной кислоты. Де­кантируют кислоту и процедуру повторяют. Окончательно металл отмывают дистиллированной водой до рН промывной воды, рав­ной 6, и высушивают. Взвешивают 100 г кадмия и проводят повтор­ное омеднение очищенного кадмия, как описано выше.

Рис.1. Кадмиевый редуктор.

* 1. Соляная кислота, 5%-ная. 143 мл концентрированной соля­ной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой.
  2. Реактив Грисса, х. ч. Готовый сухой реактив перед употреб­лением растирают в ступке.
  3. Стандартные растворы нитрата калия:

а) запасной стандартный раствор, 250 мг Ы/л. 0,902 г высушен­ного при 110° С и охлажденного в эксикаторе над хлористым каль­цием химически чистого КЬЮ3 растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 500 мл;

б) рабочий стандартный раствор, 5 мг Ы/л. 5 мл запасного стан­дартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

* 1. Окись алюминия А1203, квалифицированная как «для хро­матографии» или «безводная». 50 г окиси алюминия заливают 200мл2 п. раствора КОН на 10 ч, а затем декантацией отмывают до ней­тральной реакции но индикаторной бумаге. Нейтральную промыв­ную воду проверяют па отсутствие и ней нитратов. Отмытую окись алюминия сушат и прокаливают в муфеле при 700° С. Хранят в склянке с притертой пробкой.

8. Раствор едкого кали KOII, х. ч., 2 н. 22,4 г КОН растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 200 мл. Растворготовят перед употреблением.

**Аппаратура**

* + 1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (А, = 536 нм, зеленый светофильтр) 1 шт.
    2. Муфель — 1 шт.
    3. Сита с размерами пор 0,5 и 2 мм — по 1 шт.
    4. Секундомер 1 шт.

**Посуда**

* + - 1. Кадмиевый редуктор. Редуктор делается по прилагаемому рисунку (см. рис. 22).
      2. Колбы мерные: 500 мл 3 шт.

200 мл — 1 шт.

100 мл — 10 шт.

25 мл — 2 шт.

* + - 1. Колбы конические: 100 мл или 50 мл — 10 шт.

250 мл — 5 шт.

* + - 1. Цилиндры: 100 мл — 2 шт.

50 мл — 2 шт.

* + - 1. Пипетки: 1 мл — 2 шт.

2 мл — 2 шт.

5 мл — 2 шт.

10 мл — 2 шт.

* + - 1. Стаканы 500 мл — 3 шт.
      2. Ступка фарфоровая - 1 шт.
      3. Эксикатор — 1 шт.
      4. Скальпель **I шт.**
      5. Стеклянные палочки — 2 шт.
      6. Склянки для реактивов — 10 шт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

* + - * 1. А л е к и и О. А. Гидрохимия рек СССР. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 10, с. 148.
        2. А л с к и и О. А. Химия океана. JI.,Гидрометеоиздат, 1966. 247 с.
        3. Алеки м О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970. 443 с.
        4. А л с к и н О. А., Семенов А. Д., С к о п и н ц е в Б. А. Руко­водство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1973. 268 с.
        5. Д и п Ф. Март н. Химия моря (аналитические методы). Л., Гидро­метеоиздат, 1973. 135 с.
        6. 3 е и ии А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Л., Гидрометео­издат, 1965. 258 с.
        7. Кузнецов С. II. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970. 440 с.
        8. JIу р ье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химии», 1973. 370 с.
        9. М а т в с с в Л. А. Атмосферные осадки и сток растворенных веществ. «Гидрохнм. материалы», 1967, т. 45, с. 5—21.
        10. Р е з и и к о в A. А., М у л и к о в с к а я Е. П., С о к о л о в 11. Ю. Методы анализа природных вод. Л., Гидрометеоиздат, 1973. 488 с.
        11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2, М., СЭВ, 1974. 782 с.
        12. X а т ч и п 1- о н Д. Лимнология. М., «Прогресс», 1969. 590 с.
        13. X о р н Р. Морская химия. М., «Мир», 1972. 398 с.
        14. В li a t tуМ. К , Townshend A. Spectrophotometric determina­tion of small amounts of nitrate by conversion to nitrotolueve and extraction in to toluene. — «Anal. ( liini.Acta», 1971, vol. 56, N 1, p. 55—60.
        15. Burns I).,Thorburn, Fogg A. G., Willson A. Estimation of nitrate by extrcllon with tetraphenylphosphonium chloride. — «Microchim. Acta», 1971, vol. 1,**p.**205 208.
        16. Fish m a n M. .1., Skongsta d M. W. Determination of nitrate and nitrite by the diazotized method.— «J. AWWA», 1964, vol. 56, N5, p. 633—638.
        17. Hwang C. P., For s berg C. R. Polarographie method for nitrate and dissolved oxygen analyses. — «Water and Sewage Works», 1973. vol. 120, N 4, p. 71—74.
        18. M e r t e n s J., M a s s a r t D. U. Determination of nitrate ion in marine biotopes with high nitrate content by ultraviolet spectrophotometry. — «Bull. Soc. Chim. Beiges», 1971, vol. 80, p. 151 — 158.
        19. Q о 1 t e r in a n II. L. Methods for chemical analysis of fresh waters. 1971. 166 p.
        20. R e m o N a v о n e. Proposed method for nitrate in potable water. «J. AWWA», 1967, vol. 59, N 9, p. 1193 1195.
        21. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed. Wash. Apha, 1971. 874 p.
        22. T r a v e r s у W. J. Methods for chemical analysis of waters and waste waters, 1971.
        23. wоо d E. D., Arms t r ong T. J., I,- I с h аг ds Г. A Determine tion of nitrate in sea water by cadmium copper prediction to nitrite. «.' Mar. Biol. Assoc. UK», 1967, vol. 47, p. 23—31.

1. Если нет кадмии и виде палочки, ее готовят плавлением гранулированного кадмия в тонкой стеклянной пробирке. После охлаждения расплава пробирку разбивают. [↑](#footnote-ref-1)