



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

И.В. Белевская

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве лабораторного практикума*

Магнитогорск
2015

Рецензенты:

Доктор сельскохозяйственных наук, профессор,
заведующий кафедрой прикладной биотехнологии,
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)

М.Б. Ребезов

Кандидат технических наук,
доцент кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности,
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Л.Ш. Абдуллина

Белевская И.В.

Исследование качества и безопасности питьевой воды [электронный ресурс] : лабораторный практикум / Ирина Валерьевна Белевская; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,61 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Лабораторный практикум предназначен для студентов направлений 221700.62 и 27.03.01 «Стандартизация и метрология»; 260100.62 и 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»; 260800.62 и 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания»; 260200.62 и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения»; 221400.62 и 27.03.02 «Управление качеством» для изучения дисциплины «Безопасность продовольственного сырья и продуктов питания» по очной и заочной форме обучения.

В лабораторном практикуме кратко изложен необходимый теоретический материал, определена цель работы, указано необходимое для проведения исследований оборудование и материалы, подробно изложена методика проведения эксперимента, обозначены вопросы для контроля. В заключительной части приведен библиографический список и содержание практикума.

Лабораторный практикум позволяет освоить методики определения важнейших показателей качества и безопасности питьевой воды, применяемой на предприятиях пищевой промышленности и общественного питания.

Лабораторный практикум способствует более глубокому ознакомлению студентов со специальной литературой.

УДК 628.1.033

© Белевская И.В., 2015

© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2015

Содержание

Общие сведения	4
Лабораторная работа №1. Определение вкуса, запаха, цветности, мутности	6
1.1 Органолептические методы определения запаха	6
1.2 Органолептический метод определения вкуса	8
1.3 Определение цветности	8
1.4 Фотометрический метод определения мутности	10
Лабораторная работа №2. Определение жесткости воды	12
Лабораторная работа №3. Определение содержания остаточного активного хлора	17
3.1 Йодометрический метод	17
3.2 Метод определения свободного остаточного хлора титрованием метиловым оранжевым	19
3.3 Метод раздельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу Пейлина	20
Лабораторная работа №4. Измерение массовой концентрации железа	22
4.1 Измерение массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой	22
4.2 Измерение массовой концентрации общего железа с ортофенантролином	24
4.3 Измерение массовой концентрации общего железа с 2,2-дипиридилем	27
Лабораторная работа №5. Определение минеральных азотсодержащих веществ	29
5.1 Измерение массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с реактивом Несслера	29
5.2 Измерение массовой концентрации нитрит-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с реактивом Грисса	33
5.3 Измерение массовой концентрации нитрат-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с салициловой кислотой	36
Лабораторная работа №6. Метод определения перманганатной окисляемости	39
Лабораторная работа №7. Гигиенические нормативы содержания некоторых веществ в питьевой воде	43
Лабораторная работа №8. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды	47
8.1 Определение общего числа микроорганизмов	48
8.2. Определение ОКБ и ТKB методом мембранной фильтрации	49
8.3. Определение ОКБ и ТKB титрационным методом	53
8.4. Определение спор сульфитредуцирующих клостридий	55
Список использованных источников	57

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Загрязнение продовольственного сырья и пищевых продуктов чужеродными веществами, или *ксенобиотиками*, напрямую зависит от степени загрязнения окружающей среды. Химические ксенобиотики поступают из окружающей среды, в которую они попадают в основном от промышленных предприятий, автотранспорта, при использовании пестицидов и химикатов в сельскохозяйственном производстве. За последние 100 лет в биосферу было внесено огромное число химических веществ, большинство из которых не встречались в экосистемах, и в силу этого либо крайне медленно окисляются и метаболизируются, либо вовсе недоступны деятельности редуцентов.

Ксенобиотики, попадая в окружающую среду в результате антропогенной деятельности человека, способны накапливаться в почвах и водоемах. С атмосферными и водными потоками ксенобиотики способны распространяться на тысячи километров. Передвигаясь по пищевым цепям, ксенобиотики попадают в организм человека и вызывают серьезные нарушения здоровья - от острых отравлений с летальным исходом до заболеваний, проявляющихся порой только через годы.

Питьевая вода, применяемая на предприятиях пищевой промышленности и общественного питания, используется для мытья посуды, пищевого оборудования, а кроме того, зачастую добавляется непосредственно в состав изготавливаемого продукта. Очевидно, что качество и безопасность питьевой воды имеют важнейшее значение.

В этой связи интересным представляется рассмотреть гигиеническую характеристику различных источников водоснабжения.

Источники водоснабжения подразделяются на атмосферные, поверхностные и подземные воды.

Атмосферные воды – дождь и снег. Они не отвечают санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляемым к питьевой воде. Для бытовых нужд атмосферную воду используют только на крайнем Севере.

Подземные воды – это атмосферные воды, проникшие через почву, вода рек и озер, просочившаяся через почву. Чем глубже пролегают подземные воды (от 8 м и ниже), тем они чище и в большей степени отвечают требованиям санитарных норм и правил.

Воды, прилегающие ближе к поверхности земли (менее 8 м), могут быть загрязнены опасными микроорганизмами и органическими остатками.

Родники и ключи – это очень чистая вода, также относящаяся к подземным водам. Она не требует дополнительной очистки, так как залегает на глубине более 10 м.

Артезианская вода – вода, которая залегает между двумя опорными слоями (каменной платформой и каменным сводом). Это достаточно чистая вода, однако если в этот слой просочится загрязненная вода, то артезианской воде будет требоваться дополнительная очистка.

Поверхностные воды – воды рек, озер, водохранилищ. В настоящее время на нашей планете не осталось таких вод, которые можно было бы употреблять для питья и приготовления продуктов питания без предварительной санитарно-гигиенической очистки.

Для бытовых, хозяйственных и промышленных нужд используют воду как из открытых, так и из закрытых источников. Системы водоснабжения могут быть как централизованные (водопровод), так и местные. Примерами местных систем водоснабжения служат шахтные колодцы и скважины. Для использования воды из таких систем на пищевые цели необходимо получить разрешение СЭС.

Предприятия пищевой промышленности и общественного питания, независимо от форм собственности, мощности, места расположения, оборудуются системами внутреннего водопровода и канализации. Водоснабжение осуществляется путем присоединения к

централизованной системе водопровода, при его отсутствии оборудуется внутренний водопровод с водозабором из артезианской скважины, колодцев, каптажей, шахт.

Источники водоснабжения предприятий пищевой промышленности и общественного питания, резервные автономные устройства горячего водоснабжения с разводкой по системе должны отвечать требованиям соответствующих санитарных правил.

Качество воды в системах водоснабжения предприятий пищевой промышленности и общественного питания должно отвечать гигиеническим требованиям, предъявляемым к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения и нецентрализованного водоснабжения.

Согласно статье 12, п. 2.1 Технического регламента Таможенного совета ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции, «вода, используемая в процессе производства (изготовления) пищевой продукции и непосредственно контактирующая с продовольственным (пищевым) сырьем и материалами упаковки, должна соответствовать требованиям к питьевой воде, установленным законодательством государства - члена Таможенного союза.» [3] На территории РФ такими законодательными документами являются: Закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (ст.19 «Санитарно-эпидемиологические требования к питьевой воде и питьевому водоснабжению населения»); подзаконные акты СанПиН 2.1.4.1074 - 01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» и санитарно-эпидемиологические правила СП 2.3.6.1079-01, «Санитарные правила для организаций общественного питания», раздел «Требования к водоснабжению и канализации».

Согласно этим документам, показатели, регламентирующие качество воды, подразделяются на следующие группы:

- 1) органолептические;
- 2) физико-химические;
- 3) бактериологические.

Питьевая вода не может быть абсолютно чистой, содержание в ней минеральных и токсических веществ регламентируется предельно допустимой концентрацией (ПДК).

Безвредность воды по химическому составу определяется ее соответствием нормативам по содержанию:

- основных солевых компонентов;
- токсичных металлов 1, 2 и 3 классов опасности;
- токсичных неметаллических элементов и галогенов;
- органических веществ антропогенного и природного происхождения по обобщенным и отдельным показателям.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Данный практикум посвящен изучению методов определения некоторых важнейших показателей качества и безопасности питьевой воды. Исследуемыми материалами являются образцы питьевой воды, отобранные из разных источников: из водопровода, из колодца, из колонки и пр. Для удобства перед началом работы образцы нумеруются, например: образец №1 – водопроводная вода, образец №2 – колодезная вода и т.д. Студенты делятся на бригады, каждая из которых по всем показателям исследует какой-то один образец (задает преподаватель). В итоговую таблицу 5 заносят результаты исследований всех бригад.

Лабораторная работа №1. Определение вкуса, запаха, цветности, мутности

Цель работы: изучение на практике органолептических показателей различных образцов питьевой воды и определение их соответствия требованиям нормативно-технической документации.

Вода питьевая должна быть прозрачной, бесцветной, без осадков, без постороннего привкуса и запаха. На органолептические показатели влияют степень минерализации, на прозрачность – количество взвешенных в ней частиц, на цвет – присутствие органических веществ, вымывающихся из почв (травяные остатки, навоз).

Влияние химических веществ на органолептические свойства воды может проявиться в изменении ее запаха, привкуса и окраски, а также в образовании поверхностной пленки или пены. Принципиальное значение имеет взгляд на перечисленные показатели не как на физические свойства, а именно как на органолептические. В оценке показателей, характеризующихся ольфакторно-рефлекторным эффектом воздействия, используется визуально-органолептический принцип оценки. Таким образом, ощущение изменений органолептических свойств воды, которое воспринято человеком, может учитываться при решении вопросов регламентации содержания вещества в воде.

В соответствии с рекомендациями ВОЗ, основной задачей водоподготовки в условиях централизованного водоснабжения является обеспечение таких органолептических свойств питьевой воды, которые удовлетворяли бы, по крайней мере, около 90% потребителей. Теоретической основой поиска пороговых концентраций влияния на запах и привкус воды является психофизический закон Вебера-Фехнера, согласно которому интенсивность ощущения пропорциональна логарифму концентрации вещества.

Привкус воды представляет собой ощущение, возникающее в результате взаимодействия между слюной и веществами, растворенными в воде, и воспринимаемое вкусовыми сосочками. При "дегустации" воды активируется как чувство вкуса, так и чувство обоняния, и провести различия между ними крайне проблематично. Вследствие этого, в качестве "привкуса" очень часто классифицируется комбинированный эффект вкуса и запаха. Проблемы привкуса и запаха питьевой воды вызывают наибольшую группу жалоб потребителей.

Интенсивность запаха и привкуса оценивается по 5-балльной шкале. Каждый балл этой шкалы может быть охарактеризован не только с позиций степени проявления запаха и привкуса описательного характера, но и предположить вероятность (т.е. риск) его обнаружения потребителем при централизованном водоснабжении.

Переход от одного балла к другому, как правило, осуществляется при изменении концентрации веществ, определяющих запах или привкус, в 1,5 - 2,5 (в среднем 2 раза).

Объем пробы воды для исследований не должен быть менее 500 куб. см. Пробы воды для определения запаха, вкуса, привкуса и цветности не консервируют. Определение производится не позднее, чем через 2 ч после отбора пробы.

1.1 Органолептические методы определения запаха

Органолептическими методами определяют характер и интенсивность запаха. Характер запаха воды определяют ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов и др.) Причиной постороннего запаха является наличие в воде органических веществ.

Оборудование, материалы, реактивы: колбы плоскодонные с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74, вместимостью 250 - 350 куб. см; стекло часовое; баня водяная.

Определение запаха при 20°C. В колбу с притертой пробкой вместимостью 250-350 см³ отмеривают 100 см³ испытуемой воды температурой 20°C. Колбу закрывают пробкой,

содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями, после чего колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха.

Определение запаха при 60°C. В колбу отмеривают 100 см³ испытуемой воды. Горлышко колбы закрывают часовым стеклом и подогревают на водяной бане до 50-60 °C.

Содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями. Сдвигая стекло в сторону, быстро определяют характер и интенсивность запаха.

Интенсивность запаха воды определяют при 20 и 60°C и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл. 1.

Таблица 1

Характеристики запаха воды

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
нет	запах не ощущается	0
очень слабая	запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
слабая	запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
заметная	запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
отчетливая	запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
очень сильная	запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

Таблица 2

Характеристики вкуса и привкуса воды

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса, балл
нет	вкус (привкус) не ощущается	0
очень слабая	вкус (привкус) не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
слабая	вкус (привкус) замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
заметная	вкус (привкус) легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
отчетливая	вкус (привкус) обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
очень сильная	вкус (привкус) настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

1.2 Органолептический метод определения вкуса

Органолептическим методом определяют характер и интенсивность вкуса и привкуса. Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий, горький. Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами. Привкус наблюдается, когда в воде растворены минеральные вещества (соли магния придают воде горьковатый вкус, поваренная соль при концентрации свыше 600 мг/л придает соленый вкус, ионы водорода – кисловатый привкус, хлор в пределах 0,5-1 мг/л запах хлорки).

Проведение анализа

Характер вкуса или привкуса определяют ощущением воспринимаемого вкуса или привкуса. Испытуемую воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживают 3-5 с. Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 20°C и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл. 2.

1.3 Определение цветности

Цветностью называется условно принятая количественная характеристика для описания цвета природной и питьевой воды, имеющей незначительную естественную окраску. Цветность является косвенным показателем количества содержащихся в воде растворенных органических веществ.

Цветность воды определяют визуально и фотометрически – путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Цветность является важным физикохимическим показателем качества питьевой воды, от которой зависят ее органолептические свойства. Цветность питьевой воды обычно обусловлена присутствием окрашенного органического вещества, главным образом гуминовых и фульвовых кислот, связанных с гумусом почвы. На цветность воды сильно влияет присутствие железа и других металлов в виде естественных примесей или в качестве продуктов коррозии. Она бывает также обусловлена загрязнением водоисточника промышленными стоками и может служить первым признаком возникновения опасной ситуации. Для показателя цветности питьевой воды ВОЗ не устанавливает никакого конкретного значения, которое влияет на здоровье человека.

Измерение цветности природных вод необходимо для правильного выбора технологии водоподготовки. Цветность воды определяется сравнением с растворами специально приготовленной шкалы цветности и выражается в градусах цветности этой шкалы.

1.3.1 Метод визуального определения цветности (метод А)

Метод основан на визуальном определении цветности анализируемой воды путем сравнения пробы со шкалой цветности.

Оборудование, материалы, реактивы: термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с диапазоном измеряемых температур от 0°C до 100°C, колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности вместимостью 100 и 1000 см³, пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169 2-го класса точности, пипетки градуированные по ГОСТ 29227 2-го класса точности, воронки лабораторные по ГОСТ 25336, фильтры бумажные, трубки Несслера или цилиндры мерные 2-го класса точности с пришлифованной пробкой, кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Подготовка к испытанию

1. Приготовление раствора серной кислоты: в мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой, осторожно добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора - не более года.

2. Приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы цветности: в мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят основной раствор цветности в количестве, приведенном в

таблице 3, и доводят до метки раствором серной кислоты, приготовленным по пункту 1. Растворы шкалы цветности хранят в закрытой емкости в темном месте при температуре от 2°С до 8°С. Срок хранения растворов - не более трех месяцев. Растворы шкалы цветности, хранившиеся в холодильнике, перед испытанием необходимо выдержать при комнатной температуре не менее 2 ч.

3. Приготовление основного раствора

Основной раствор для хром-кобальтовой шкалы цветности готовят следующим образом: в мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют в дистиллированной воде 0,0875 г двуххромовокислого калия, 2,0 г сернокислого кобальта и 1 см³ серной кислоты (плотностью 1,84 г/куб. см) и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Основной раствор соответствует 500 градусам цветности.

4. Пробу анализируемой воды фильтруют через бумажный фильтр.

Таблица 3

Приготовление шкалы цветности

Номинальное значение цветности водных растворов	Шкала цветности										
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70
Объем аликвоты основного раствора цветности, см ³	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14

Проведение анализа

Цилиндр Несслера заполняют до метки пробой профильтрованной анализируемой воды. Растворы шкалы цветности, приготовленные по п.2, вносят в измерительные трубки, заполняя их до метки. Измерительные трубки с анализируемой пробой воды и растворами шкалы цветности располагают над белой матовой поверхностью под таким углом, чтобы отраженный от поверхности свет проходил вверх через трубки с жидкостями.

Проводят сравнение цветности путем визуального осмотра измерительных трубок сверху на расстоянии 25 см от них при рассеянном дневном или электрическом свете, имитирующем дневной свет. Цветность анализируемой пробы воды устанавливают по раствору шкалы цветности водных растворов, наиболее близкому по интенсивности окраски.

1.3.2 Метод фотометрического определения цветности (метод Б)

Метод фотометрического определения цветности основан на измерении оптической плотности или коэффициента пропускания анализируемой пробы воды при фиксированной длине волны с последующим определением значения цветности по градуировочной характеристике, установленной для водных растворов шкалы цветности.

Оборудование, материалы, реактивы: по 1.3.1 со следующими дополнениями: фотометр (спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор) любого типа (далее - прибор), позволяющий измерять оптическую плотность растворов в оптических кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 или 10 см в ближней ультрафиолетовой и видимой области (длины волн - свыше 360 нм) с пределами допускаемой основной абсолютной погрешности коэффициента пропускания не более +/- 3%; спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Подготовка к испытанию

1. Приготовление водных растворов шкалы цветности, подготовка фильтров и пробы анализируемой воды - по 1.3.1, пункт 1.

2. Подготовка оптических кювет. Наружные и внутренние поверхности кювет

тщательно очищают этиловым спиртом, ополаскивают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Качество очистки оптических кювет контролируют следующим образом: две кюветы заполняют дистиллированной водой и измеряют значение оптической плотности или коэффициента пропускания одной кюветы относительно другой, при этом измерения по хром-кобальтовой шкале проводят при длине волны 380 нм. Значение относительной оптической плотности должно составлять $(0,000 \pm 0,002)$. При неудовлетворительных результатах контроля очистку кювет повторяют или заменяют кюветы.

3. Подготовка прибора. Прибор готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации. При измерениях используют кюветы, подготовленные по 2.

4. Установление градуировочной характеристики. Для установления градуировочной характеристики измеряют оптическую плотность или коэффициент пропускания растворов хром-кобальтовой шкалы цветности (см. 1.3.1, пункт 2) при длине волны 380 нм или растворов в оптических кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 или 10 см относительно дистиллированной воды (холостая проба).

Проведение анализа

Измеряют оптическую плотность пробы профильтрованной анализируемой воды. Измерение проводят в тех же кюветах, которые использовали при построении градуировочной характеристики относительно дистиллированной воды (холостая проба).

При определении цветности с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК) используют кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры №4.

Сначала строят градуировочный график. Для этого исследуют на ФЭК каждый раствор из шкалы цветности последовательно, начиная с раствора с наименьшей цветностью (0°) и заканчивая раствором с наибольшим значением цветности (70°). Полученные значения оптических плотностей (D) откладывают по оси ординат, а соответствующие им градусы цветности – по оси абсцисс.

Оптическую плотность фильтрата каждой исследуемой пробы воды измеряют в синей части спектра со светофильтром при $\lambda=413\text{ нм}$.

Цветность опытных образцов определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности. Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

1.4 Фотометрический метод определения мутности

Мутность воды определяют фотометрическим путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями.

Определение мутности производят не позднее, чем через 24 ч после отбора пробы. Проба может быть законсервирована добавлением 2 - 4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоэлектроколориметр (ФЭК) любой марки с зеленым светофильтром и $\lambda=530\text{ нм}$; кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 и 100 мм; весы лабораторные по ГОСТ 24104-80, класс точности 1, 2; шкаф сушильный; центрифуга; тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80; пипетки мерные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 25, 100 см³; пипетки мерные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ с делениями на 0,1 см³; цилиндры мерные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 500 и 1000 см³; каолин обогащенный для парфюмерной промышленности по ГОСТ 21285-75 или для кабельной промышленности по ГОСТ 21288-75; калия пирогенфосфат или натрия пирогенфосфат, гидразинсульфат по ГОСТ 5841-74; гексаметилентетрамин для монокристаллов; ртуть

хлорная; формалин по ГОСТ 1625-75; хлороформ по ГОСТ 20015-74; вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 и бидистиллированная; фильтры бумажные.

Подготовка к испытанию

Стандартные суспензии могут быть изготовлены из каолина или формазина.

1. Приготовление основной стандартной суспензии из каолина

25 - 30 г каолина хорошо взбалтывают с 3 - 4 дм³ дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч. Через 24 ч сифоном отбирают неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают, снова оставляют в покое на 24 ч и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Эту операцию повторяют трижды, каждый раз присоединяя неосветлившуюся в течение суток суспензию к ранее собранной. Накопленную суспензию хорошо взбалтывают и через трое суток сливают жидкость над осадком, как содержащую слишком мелкие частицы.

К полученному осадку добавляют 100 см³ дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию.

Концентрацию основной суспензии определяют весовым методом (не менее, чем из двух параллельных проб): 5 см³ суспензии помещают в тигель, доведенный до постоянной массы, высушивают при температуре 105°C до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание каолина на 1 дм³ суспензии.

Затем основную стандартную суспензию стабилизируют пирофосфатом калия или натрия (200 мг на 1 дм³) и консервируют насыщенным раствором хлорной ртути (1 см³ на 1 дм³), формалином (10 см³ на 1 дм³) или хлороформом (1 см³ на 1 дм³).

Основная стандартная суспензия хранится в течение 6 мес. Эта основная стандартная суспензия должна содержать около 4 г/дм³ каолина.

2. Приготовление рабочих стандартных суспензий из каолина

Для приготовления рабочих стандартных суспензий мутности основную стандартную суспензию взбалтывают и готовят из нее суспензию, содержащую 100 мг/дм³ каолина. Из промежуточной суспензии готовят рабочие суспензии концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/дм³. Промежуточная суспензия и все рабочие суспензии готовятся на бидистиллированной воде и хранятся не более суток.

3. Приготовление основной стандартной суспензии из формазина

Приготовление основной стандартной суспензии формазина I, содержащей 0,4 ЕМ в 1 см³ раствора: готовят растворы А и Б. Раствор А - 0,5 г гидразинсульфата растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 50 см³. Раствор Б - 2,5 г гексаметилентетрамина разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 25 см³ дистиллированной воды.

25 см³ раствора А добавляют к раствору Б и выдерживают (24 +/- 2) ч при температуре (25 +/- 5) °С. Затем добавляют дистиллированную воду до метки. Основная стандартная суспензия формазина хранится 2 мес. и не требует консервации и стабилизации.

Приготовление стандартной суспензии формазина II, содержащей 0,04 ЕМ в 1 см³ раствора: 50 см³ тщательно перемешанной основной стандартной суспензии формазина I разбавляют дистиллированной водой до объема 500 куб. см. Стандартная суспензия формазина II хранится две недели.

4. Приготовление рабочих стандартных суспензий из формазина: 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 см³ предварительно перемешанной стандартной суспензии формазина II доводят до объема 100 см³ бидистиллированной водой и получают рабочие стандартные суспензии концентрации 1; 2; 4; 8 ЕМ/дм³.

5. Построение градуировочного графика

Градуировочный график строят по стандартным рабочим суспензиям. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий (мг/дм^3 ; ЕМ/дм^3) наносят на график.

Проведение анализа

Перед проведением испытания во избежание ошибок, производят калибровку фотоколориметров по жидким стандартным суспензиям мутности или по набору твердых стандартных суспензий мутности с известной оптической плотностью.

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 100 мм вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу и измеряют оптическую плотность в зеленой части спектра ($\lambda=530$ нм). Если цветность измеряемой воды ниже 10° по хром-кобальтовой шкале, то контрольной жидкостью служит бидистиллированная вода. Если цветность измеряемой пробы выше 10° хром-кобальтовой шкалы, то контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием (центрифугируют 5 мин. при 3000 мин.) или фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0,5 - 0,8 мкм.

Содержание мутности в мг/дм^3 или ЕМ/дм^3 определяют по соответствующему градуировочному графику. Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Результаты лабораторной работы заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Какие факторы могут оказать значительное влияние на органолептические показатели питьевой воды?
2. Укажите причину возможных посторонних запахов воды.
3. Опишите методику определения запаха и вкуса воды.
4. Опишите характеристики запаха воды, дайте их оценку.
5. Различаются ли характеристики запаха воды, определяемого при 20°C и при 60°C ? Ответ объясните.
6. Опишите характеристики вкуса и привкуса воды, дайте их оценку.
7. Опишите порядок действий при определении цветности воды фотометрическим методом.
8. Какой метод определения цветности является более точным – фотометрический или визуальный? Ответ проиллюстрируйте конкретными примерами, полученными в ходе проведения испытаний.
9. Опишите методику определения мутности воды.
10. Каково максимальное значение для органолептических показателей воды, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?

Лабораторная работа №2. Определение жесткости воды

Цель работы: освоить на практике методику определения жесткости питьевой воды.

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния, содержание которых в питьевой воде строго нормируется. Количественной характеристикой жесткости воды (единицей жесткости) являются градусы жесткости $^\circ\text{Ж}$.

Жесткость воды является одним из основных показателей, характеризующим применение воды в различных отраслях. Так, в зависимости от pH и щелочности воды жесткость выше 10°Ж может вызывать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Слишком мягкая вода (жесткостью менее 5°Ж) может оказывать коррозионное воздействие на водопроводные трубы.

Жесткость воды может влиять и на применяемость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств. Жесткую и очень жесткую воду нельзя использовать для приготовления пищи, так как мясо, крупы, овощи плохо развариваются в такой воде и приобретают неприятный вкус. Кроме того, при использовании жесткой воды на предприятиях пищевой промышленности и общественного питания образуется накипь на стенках посуды и технологического оборудования, что ухудшает теплообмен между теплоносителем и термически обрабатываемым продуктом. В результате могут ухудшиться показатели качества готового продукта, а также возможна утрата его безопасности (например, сохранение патогенной микрофлоры в продукте в результате недостаточной температуры термообработки).

Для определения жесткости питьевой воды используются различные методы. При комплексонометрическом (титриметрическом) определении жесткости (метод А) ионы алюминия, кадмия, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка влияют на установление эквивалентной точки и мешают определению. Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждать кальций в условиях титрования. Определению могут также мешать некоторые органические вещества. Если мешающее влияние невозможно устранить, определение жесткости рекомендуется проводить методами атомной спектроскопии (методы Б и В).

Пробу отбирают объемом не менее 400 см³ для анализа по методу А и не менее 200 см³ для анализа по методам Б и В в емкость, изготовленную из полимерных материалов или стекла. Срок хранения пробы воды - не более 24 ч.

В данном лабораторном практикуме рассматривается определение жесткости только комплексонометрическим методом.

2.1 Комплексонометрический метод (метод А)

Сущность метода

Метод основан на образовании комплексных соединений трилона Б с ионами щелочноземельных элементов. Определение проводят титрованием пробы раствором трилона Б при pH=10 в присутствии индикатора. Наименьшая определяемая жесткость воды - 0,1 °Ж.

Оборудование, материалы, реактивы: государственный (межгосударственный) стандартный образец (ГСО) состава жесткости (общей жесткости) воды с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P=0,95$ не более $\pm 1,5\%$; весы (с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,75$ мг); pH-метр любого типа; колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности; пипетки градуированные по ГОСТ 29227 2-го класса точности или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169 2-го класса точности; бюретки по ГОСТ 29251 2-го класса точности вместимостью 25 см³ и (или) 10 см³; мерные цилиндры (мензурки) по ГОСТ 1770; колбы плоскодонные или конические по ГОСТ 25336; капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336; воронки лабораторные по ГОСТ 25336; стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336; устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров; фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм или бумажные обеззоленные "синяя лента"; шкаф сушильный лабораторный, поддерживающий температуру $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$; бумага универсальная индикаторная для контроля pH; вода дистиллированная по ГОСТ 6709 и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянных емкостях); ГСО состава трилона Б массовой долей 2-

водной динатриевой соли этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты не менее 99,5% или стандарт-титр (фиксанал) трилона Б или трилон Б (этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2-водная) по ГОСТ 10652, ч.д.а. или х.ч.; ГСО состава водного раствора ионов магния с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95 не более $\pm 1,0\%$ или стандарт-титр (фиксанал) сульфата (сернокислого) магния; стандарт-титр (фиксанал) соляной кислоты или азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³; спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300; индикатор эриохром черный Т (хромогеновый черный ЕТ) или хромовый темно-синий кислотный (кислотный хромовый синий Т); аммония хлорид по ГОСТ 3773, ч.д.а.; аммиак водный по ГОСТ 3760 (25%-ный), х.ч.; кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., или азотная по ГОСТ 4461, х.ч.; натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч.; натрия хлорид по ГОСТ 4233, х.ч.; натрия сульфид по ГОСТ 2053, ч.д.а.; гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч.д.а. или х.ч.

Подготовка к испытанию

1. Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 25 ммоль/дм³. Трилон Б высушивают при 80 °С в течение двух часов, отвешивают 9,31 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в теплой от 40 °С до 60 °С бидистиллированной воде и после охлаждения раствора до комнатной температуры доводят до метки бидистиллированной водой. Установку поправочного коэффициента к концентрации раствора трилона Б, приготовленного из навески, проводят по раствору сульфата магния. Раствор из ГСО состава трилона Б или стандарт-титра (фиксанала) трилона Б готовят в соответствии с инструкцией по применению, разбавляя его до требуемой концентрации. Раствор трилона Б пригоден для использования в течение 6 мес. Рекомендуется не реже одного раза в месяц проверять значение поправочного коэффициента.

2. Приготовление раствора ионов магния молярной концентрации 25 ммоль/дм³. Раствор готовят из ГСО состава водного раствора ионов магния или стандарт-титра (фиксанала) сульфата (сернокислого) магния в соответствии с инструкцией по его применению, при необходимости разбавляя до требуемой концентрации..

3. Буферный раствор pH=(10 $\pm$ 0,1). Для приготовления 500 см³ буферного раствора в мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 10 г хлорида аммония, добавляют 100 см³ бидистиллированной воды для его растворения и 50 см³ 25%-ного водного аммиака, тщательно перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

Буферный раствор пригоден для использования в течение 2 мес. при его хранении в плотно закрытой емкости, изготовленной из полимерного материала. Рекомендуется периодически перед применением буферного раствора проверять его pH с использованием pH-метра. Если значение pH изменилось более чем на 0,2 единицы pH, то готовят новый буферный раствор.

4. Индикаторы

4.1 Раствор индикатора. Для приготовления 100 см³ раствора индикатора в стакан вместимостью не менее 100 см³ помещают 0,5 г индикатора эриохром черный Т, добавляют 20 см³ буферного раствора, тщательно перемешивают и добавляют 80 см³ этилового спирта. Раствор пригоден для использования в течение 10 сут. при хранении в темной стеклянной емкости. Допускается вместо индикатора эриохром черный Т использовать индикатор хромовый темно-синий кислотный, раствор которого готовят аналогичным способом.

4.2 Сухая смесь индикатора. Сухую смесь индикатора готовят в следующей последовательности: 0,25 г эриохрома черного Т смешивают с 50 г хлорида натрия в фарфоровой ступке и тщательно растирают. Смесь пригодна для использования в течение одного года при хранении в темной стеклянной емкости.

5. Раствор гидроксиламина гидрохлорида. Для приготовления 100 см³ раствора 1 г гидроксиламина гидрохлорида растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды.

Раствор пригоден для использования в течение 2 мес.

6. Раствор сульфида натрия. Для приготовления 100 см³ раствора 5 г сульфида натрия или 3,5 г сульфида натрия пятиводного растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения определений.

7. Раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/ дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, наливают 8 см³ соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора - не более 6 мес.

Приготовление раствора кислоты из стандарт-титра (фиксанала) проводят в соответствии с инструкцией по его приготовлению.

8. Раствор гидроксида натрия молярной концентрации 0,2 моль/ дм³

Для приготовления 1000 см³ раствора в стакан помещают 8 г гидроксида натрия, растворяют в бидистиллированной воде, после остывания раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала - не более 6 мес.

9. Установление коэффициента поправки к концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10,0 см³ раствора ионов магния (п. 2), добавляют 90 см³ бидистиллированной воды, 5 см³ буферного раствора (см.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.2) и сразу титруют раствором трилона Б (см. 1) до изменения окраски в эквивалентной точке от винно-красной (красно-фиолетовой) до синей (с зеленоватым оттенком) при использовании индикатора эриохром черный Т, а при использовании индикатора хромовый темно-синий кислотный до синей (сине-фиолетовой).

Раствор трилона Б в начале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начинает меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Эквивалентной точки достигают при изменении окрашивания, когда цвет раствора перестает меняться при добавлении капель раствора трилона Б.

Титрование проводят на фоне титрованной контрольной пробы. В качестве контрольной пробы можно использовать немного перетитрованную анализируемую пробу. За результат принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух определений. Значение коэффициента поправки должно быть равным 1,00±0,03.

Коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б рассчитывают по формуле (1)

$$K = \frac{10}{V} \quad (1)$$

где V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³,

10 - объем раствора ионов магния (см.2), см³

Проведение анализа

Выполняют два определения, для чего пробу анализируемой воды делят на две части. В колбу вместимостью 250 см³ помещают первую часть аликвоты пробы анализируемой воды объемом 100 см³, 5 см³ Г буферного раствора, от 5 до 7 капель раствора индикатора или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора и титруют раствором трилона Б, как описано выше.

Вторую часть аликвоты пробы объемом 100 см³ помещают в колбу вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ буферного раствора, от 5 до 7 капель раствора индикатора или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора, добавляют раствор трилона Б, которого берут на 0,5

см³ меньше, чем пошло на первое титрование, быстро и тщательно перемешивают и титруют (дотитровывают), как описано в 9.

Примечания

1. Нечеткое изменение окраски индикатора в эквивалентной точке или изменение окраски на серый цвет указывает на присутствие мешающих веществ.

Нечеткое изменение окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Для устранения влияния мешающих веществ к отмеренной для титрования пробе воды прибавляют 1-2 см³ раствора сульфида натрия, после чего проводят испытание, как указано выше.

Если после прибавления к отмеренному объему воды буферного раствора и индикатора титруемый раствор постепенно обесцвечивается, приобретая серый цвет (что указывает на присутствие марганца), то в этом случае к пробе воды, отобранной для титрования, до внесения реактивов следует прибавить пять капель 1 %-ного раствора солянокислого гидроксилamina и далее определить жесткость, как указано выше.

Если титрование приобретает крайне затяжной характер с неустойчивой и нечеткой окраской в эквивалентной точке (что наблюдается при высокой щелочности воды), ее влияние устраняется прибавлением к пробе воды, отобранной для титрования, до внесения реактивов 0,1 н. раствора соляной кислоты в количестве, необходимом для нейтрализации щелочности воды, с последующим кипячением или продуванием раствора воздухом в течение 5 мин. После этого прибавляют буферный раствор, индикатор и далее определяют жесткость, как указано выше. Если мешающие влияния устранить невозможно, определение жесткости проводят методами атомной спектроскопии (в данном практикуме не рассматриваются).

2. Если расход раствора трилона Б превышает 20 см³ - при использовании бюретки вместимостью 25 см³ или 9 см³ - при использовании бюретки вместимостью 10 см³, то объем анализируемой пробы уменьшают, добавляя в нее бидистиллированную воду до объема 100 см³. Аликвоту пробы уменьшают и для устранения влияния цветности воды.

3. Если расход раствора трилона Б менее 1 см³ - при использовании бюретки вместимостью 25 см³ или менее 0,5 см³ - при использовании бюретки вместимостью 10 см³, то рекомендуется использовать раствор трилона Б молярной концентрацией 5 ммоль/дм³ или 2,5 ммоль/дм³ соответственно (раствор трилона Б по 1. разбавляют соответственно в 5 или 10 раз).

Обработка результатов

Жесткость воды Ж, °Ж, рассчитывают по формуле (2)

$$Ж = \frac{M \cdot F \cdot K \cdot V_{тр}}{V_{пр}} \quad (2)$$

где М - коэффициент пересчета. Как правило, М=50;

F - множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании (как правило, F=1);

K - коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б, рассчитанный по формуле (1);

V_{тр} - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см;

V_{пр} - объем пробы воды, взятой для анализа, см.

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов двух определений (при условии, что расхождение между двумя параллельными измерениями не превышает 2 отн. %).

Результаты заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Какими факторами определяется жёсткость воды?
2. Каким образом излишняя жесткость воды, используемой на пищевых предприятиях, может повлиять на качество и безопасность изготавливаемых продуктов питания?
3. Объясните, в чём состоит нежелательность использования на пищевых предприятиях излишне мягкой воды.
4. Объясните, каким образом при проведении определения жесткости воды устраняется действие возможных мешающих факторов.
5. Какое значение жесткости в питьевой воде установлено требованиями НТД?

Лабораторная работа №3. Определение содержания остаточного активного хлора

Цель работы: практически освоить различные методики определения хлора в питьевой воде.

Вода, подаваемая в централизованную систему водоснабжения, хлорируется для уничтожения находящихся в ней бактерий. Хлор – сильнейший окислитель, и его бактерицидное действие весьма эффективно. Однако избыточные количества хлора могут негативно повлиять на качество и безопасность продуктов питания, для изготовления которых применяется такая вода, поэтому содержание остаточного активного хлора в воде нормируется. Количество хлора в воде определяют различными методами.

Объем пробы воды для определения содержания активного хлора не должен быть менее 500 см³. Пробы воды не консервируют. Определение следует проводить немедленно после отбора пробы.

3.1 Йодометрический метод

Сущность метода

Метод основан на окислении йодида активным хлором до йода, который титруют тиосульфатом натрия. Озон, нитриты, окись железа и другие соединения в кислом растворе выделяют йод из йодистого калия, поэтому пробы воды подкисляют буферным раствором с pH 4,5.

Йодометрический метод предназначен для анализа воды с содержанием активного хлора более 0,3 мг/л при объёме пробы 250 мл. Метод может быть рекомендован также для окрашенных и мутных вод.

Оборудование, материалы, реактивы: посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29251, вместимостью: колбы мерные 100 и 1000 см³; пипетки без делений 5, 10, 25 см³; бюретка с краном 25, 50 см³; микробюретка 5 см³; колбы конические с пришлифованными пробками вместимостью 250 см³ по ГОСТ 25336; калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч., в кристаллах; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; хлороформ (трихлорметан); кислота салициловая; кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61; калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220; кислота серная по ГОСТ 4204; крахмал растворимый по ГОСТ 10163; натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84; натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068.

Все реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации "чистые для анализа" (ч.д.а.).

Подготовка к испытанию

1. Приготовление 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия. 25 г тиосульфата натрия пятиводного растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем до 1 дм³.

2. Приготовление 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия. 100 см³ 0,1 н. раствора тиосульфата натрия разбавляют свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят раствор до 1 дм³. Раствор применяют при содержании активного хлора в пробе более 1 мг/ дм³.

3. Приготовление 0,005 н. раствора серноватистокислого натрия. 50 см³ 0,1 н. раствора тиосульфата натрия разбавляют свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят раствор до 1 дм³. Раствор применяют при содержании активного хлора в пробе менее 1 мг/ дм³.

4. Приготовление 0,01 н. раствора двуххромовокислого калия. 0,4904 г двуххромовокислого калия, взвешенного с точностью до $\pm 0,0002$ г, перекристаллизованного и высушенного при 180 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

5. Приготовление 0,5%-ного раствора крахмала. 0,5 г растворимого крахмала смешивают с небольшим объемом дистиллированной воды, приливают к 100 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят несколько минут. После охлаждения консервируют, добавляя хлороформ или 0,1 г салициловой кислоты.

6. Приготовление буферного раствора с рН 4,5. 102 см³ 1 М уксусной кислоты (60 г ледяной уксусной кислоты в 1 дм³ воды) и 98 см³ 1 М раствора уксуснокислого натрия (136,1 г уксуснокислого натрия трёхводного в 1 дм³ воды) наливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой (предварительно прокипяченной и охлажденной до 20°С, свободной от двуокиси углерода).

7. Поправочный коэффициент. 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия определяют по 0,01 н. раствору двуххромовокислого калия следующим образом: в коническую колбу с пришлифованной пробкой помещают 0,5 г йодистого калия, проверенного на отсутствие йода, растворяют в 2 см³ дистиллированной воды, прибавляют 5 см³ серной кислоты (1:4), затем 10 см³ 0,01 н. раствора двуххромовокислого калия, добавляют 80 см³ дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой, перемешивают и ставят в темное место на 5 мин. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии 1 см³ крахмала, прибавленного к раствору в конце титрования.

8. Поправочный коэффициент (К) вычисляют по формуле (3):

$$K = \frac{10}{V} \quad (3)$$

где V - количество серноватистокислого натрия, израсходованное на титрование, см³.

Проведение анализа

В коническую колбу насыпают 0,5 г йодистого калия, растворяют его в 1-2 мл дистиллированной воды, затем добавляют буферный раствор в количестве, приблизительно равном полуторной величине щелочности* анализируемой воды, после чего добавляют 250 мл анализируемой воды. Прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и раствор титруют до исчезновения синей окраски.

При концентрации активного хлора менее 0,3 мг отбирают для титрования большие объемы воды.

Обработка результатов

Содержание суммарного остаточного хлора (X), мг/л, вычисляют по формуле (4):

$$X = \frac{v \cdot K \cdot 0,177 \cdot 1000}{V} \quad (4)$$

где v – количество 0,005 н раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл;

K – поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия;

0,177 – содержание активного хлора, соответствующее 1 мл 0,005 н раствора тиосульфата натрия;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, мл.

* Определение щелочности по метиловому оранжевому

В колбу для проведения анализа помещают отмеренные 20 мл анализируемой воды, прибавляют немного индикатора метилового оранжевого. Раствор приобретает желтый цвет.

К пробе осторожно, по каплям (считая капли!), с помощью пипетки прибавляют раствор соляной кислоты с **концентрацией = 0,67 моль/л** (или делают пересчет на имеющуюся концентрацию), тщательно перемешивая пробу после каждого прибавления. Прибавление продолжают до изменения цвета раствора на апельсиновый. Достижение красной окраски свидетельствует об излишке прибавленной кислоты - проба перетитрована. Анализ в этом случае необходимо повторить.

Общую щелочность анализируемой воды Що (мг-экв./л) определяют по формуле $\text{Що} = N$, где N - число капель раствора соляной кислоты, пошедших на титрование.

3.2 Метод определения свободного остаточного хлора титрованием метиловым оранжевым

Сущность метода

Метод основан на окислении свободным хлором метилового оранжевого, в отличие от хлораминов, окислительный потенциал которых недостаточен для разрушения метилового оранжевого.

Оборудование, материалы, реактивы: посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 29251, вместимостью: колбы мерные 100 и 1000 см³ ; микробюретка с краном 5 см³; капельница по ГОСТ 25336; чашки фарфоровые выпарительные по ГОСТ 9147; кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,19 г/см³; метиловый оранжевый (парадиметиламиноазобензолсульфокислый натрий) по ТУ 6-09-5171; вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы, применяемые для анализа, должны быть квалификации "чистые для анализа" (ч.д.а.).

Подготовка к испытанию

1. Приготовление 0,005%-ного раствора метилового оранжевого. 50 мг метилового оранжевого растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе и доводят дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ этого раствора соответствует 0,0217 мг свободного хлора.

2. Приготовление 5 н. раствора соляной кислоты. В мерную колбу наливают дистиллированную воду, затем медленно добавляют 400 см³ соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

Проведение анализа

100 мл анализируемой воды помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2-3 капли 5 н раствора соляной кислоты и, помешивая, быстро титруют раствором метилового оранжевого до появления не исчезающей розовой окраски.

Обработка результатов

Содержание свободного остаточного хлора (X), мг/л, вычисляют по формуле (5):

$$X = \frac{0,04 + (v \cdot 0,0217) \cdot 1000}{V} \quad (5)$$

где v – количество 0,005 %-ного раствора метилового оранжевого, израсходованное на титрование, мл;

0,0217 – титр раствора метилового оранжевого;

0,04 – эмпирический коэффициент;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, мл.

По разности между содержанием суммарного остаточного хлора, определенного йодометрическим методом, и содержанием свободного остаточного хлора, определенного методом титрования метиловым оранжевым, находят содержание хлораминового хлора.

3.3 Метод раздельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу Пейлина

Сущность метода

Метод основан на способности разных видов хлора превращать в определенных условиях восстановленную бесцветную форму диэтилпарафенилендиамина в полуокисленную окрашенную форму, которую затем опять восстанавливают до бесцветной формы ионами двухвалентного железа. Используется серия титрований раствором соли Мора для определения свободного хлора, монохлорамина и дихлорамина в присутствии диэтилпарафенилендиамина в качестве индикатора. Свободный хлор образует окраску в присутствии индикатора и в отсутствии йодистого калия. Монохлорамин дает окраску в присутствии очень маленьких количеств йодистого калия (2-3 мг). Дихлорамин образует окраску лишь в присутствии больших количеств йодида калия (около 1 г) и при стоянии раствора в течение 2 мин. По количеству раствора соли Мора, израсходованному на титрование, определяют содержание того вида активного хлора, за счет которого образуется окрашенная форма индикатора.

Оборудование, материалы, реактивы: посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 29251, вместимостью: колбы мерные 100 и 1000 см³ ; цилиндры мерные 5 и 100 см³ ; микробюретки 1 и 2 см³; колбы конические вместимостью 250 см³; склянки из темного стекла вместимостью 100-200 см³; двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208; калий йодистый по ГОСТ 4232; калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х.ч.; кислота серная по ГОСТ 4204; натрий фосфорнокислый двузамещенный безводный по ГОСТ 11773; трилон Б (комплексон III, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; диэтилпарафенилендиамин оксалат или сульфат.

Все реактивы, применяемые для анализа, должны быть квалификации "чистые для анализа" (ч.д.а.).

Подготовка к испытанию

1. Приготовление стандартного раствора соли Мора. 1,106 г соли Мора растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 1 см³ 25%-ного раствора серной кислоты и доводят свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора соответствует 0,1 мг активного хлора. Если определение проводится в 100 см³ воды, то количество кубических сантиметров соли Мора, израсходованное на титрование, соответствует мг/дм³ хлора или монохлорамина, или дихлорамина. Раствор устойчив в течение месяца. Хранить его следует в темном месте.

2. Приготовление фосфатного буферного раствора. К 2,4 г фосфорнокислого натрия двузамещенного и 4,6 г фосфорнокислого калия однозамещенного приливают 10 см³ 0,8%-ного раствора трилона Б и доводят дистиллированной водой до 100 см³.

3. Приготовление индикатора диэтилпарафенилендиамина (оксалата или сульфата) 0,1%-ного раствора. 0,1 г диэтилпарафенилендиамина оксалата (или 0,15 г сульфата) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды с добавлением 2 см³ 10%-ного раствора серной кислоты. Раствор индикатора следует хранить в склянке из темного стекла.

Проведение анализа

Определение содержания свободного хлора

В коническую колбу для титрования помещают 5 см³ фосфатного буферного раствора, 5 см³ раствора диэтилпарафенилендиамина оксалата или сульфата и приливают 100 см³ анализируемой воды, раствор перемешивают. В присутствии свободного хлора раствор окрашивается в розовый цвет, его быстро титруют из микробюретки стандартным раствором соли Мора до исчезновения окраски, энергично перемешивая. Расход соли Мора на титрование (А, см³) соответствует содержанию свободного хлора, мг/дм³.

При наличии в анализируемой воде значительных количеств свободного хлора (более 4 мг/дм³) для анализа следует брать менее 100 см³ воды, так как большие количества активного хлора могут полностью разрушить индикатор.

Определение содержания монохлорамина

В колбу с оттитрованным раствором добавляют кристаллик (2-3 мг) йодистого калия, раствор перемешивают. В присутствии монохлорамина мгновенно появляется розовая окраска, которую тотчас же оттитровывают стандартным раствором соли Мора. Количество кубических сантиметров соли Мора, пошедшее на титрование (В, см³), соответствует содержанию монохлорамина, мг/дм³.

Определение содержания дихлорамина

К оттитрованному раствору после определения содержания монохлорамина вновь добавляют около 1 г йодистого калия, перемешивают до растворения соли и оставляют раствор стоять в течение 2 мин. Появление розовой окраски свидетельствует о наличии в воде дихлорамина. Раствор титруют стандартным раствором соли Мора до исчезновения окраски. Расход соли Мора (С, см³) соответствует содержанию дихлорамина, мг/дм³.

Обработка результатов

Содержание суммарного остаточного активного хлора (X₃), мг/дм³, вычисляют по формуле (6):

$$X_3 = A+B+C, \quad (6)$$

где А - содержание свободного хлора, мг/дм³;

В - содержание монохлорамина, мг/дм³;

С - содержание дихлорамина, мг/дм³.

Результаты определения хлора йодометрическим методом и методом титрования метиловым оранжевым заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Для чего хлорируют водопроводную воду?
2. Объясните сущность йодометрического метода определения хлора в питьевой воде.
3. Как определяется щёлочность воды?
4. Объясните сущность метода определения свободного остаточного хлора титрованием метиловым оранжевым.
5. Расскажите методику раздельного определения свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина по методу Пейлина.
6. Какова максимальная концентрация свободного остаточного хлора в воде, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?

Лабораторная работа №4. Измерение массовой концентрации железа

Цель работы: познакомиться на практике с различными методиками определения концентрации железа в питьевой воде

Железо, находящееся в питьевой воде в повышенной концентрации, нередко становится причиной развития дерматитов, аллергических реакций, заболеваний печени и почек.

Объем пробы воды для измерения массовой концентрации железа должен быть не менее 200 см³.

4.1 Измерение массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой, в результате чего образуется окрашенное в желтый цвет комплексное соединение. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400-430 нм. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10-2,00 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$ находится в пределах 0,01-0,03 мг/дм³.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоколориметр любого типа с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 400-430$ нм); кюветы с толщиной рабочего слоя 2-5 см; весы аналитические лабораторные, класс точности 1, 2 по ГОСТ 24104-2001; колбы мерные 2-го класса, вместимостью 50, 100, 1000 см³ по ГОСТ 1770; пипетки мерные без делений вместимостью 50 см³ и пипетки мерные с ценой наименьшего деления 0,1-0,05 см³, вместимостью 1, 5 и 10 см³, 2-го класса по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227; колбы стеклянные лабораторные конические номинальной вместимостью 100 см³, типа Кн по ГОСТ 25336; аммоний хлористый по ГОСТ 3773; аммиак водный по ГОСТ 3760, 25%-ный раствор; квасцы железоаммонийные по нормативно-техническому документу; кислота соляная по ГОСТ 3118; кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478; вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации химически чистые (х.ч.) или чистые для анализа (ч.д.а).

Подготовка к испытанию

1. Приготовление основного стандартного раствора железо-аммонийных квасцов. 0,8636 г железоаммонийных квасцов взвешивают с точностью 0,0002 г по шкале весов, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды. Затем добавляют 2,00 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа.

2. Приготовление рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов. Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 20 раз. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг железа.

3. Приготовление раствора сульфосалициловой кислоты. 20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

4. Приготовление раствора хлористого аммония молярной концентрации 2 моль/дм³. 107 г хлористого аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

5. Приготовление раствора аммиака (1:1). 100 см³ 25%-ного раствора аммиака приливают к 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Проведение анализа

При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг/дм³ отбирают 50 см³ исследуемой воды (при большей массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³. Если пробу при отборе не консервировали кислотой, то к 50 см³ добавляют 0,20 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³. Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35-40 см³. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают 2-3 раза по 1 см³ дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же мерную колбу. Затем к полученному раствору прибавляют 1,00 см³ хлористого аммония, 1,00 см³ сульфосалициловой кислоты, 1,00 см³ раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение pH раствора, которое должно быть 9. Если pH менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1:1) до pH 9.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя фиолетовый светофильтр ($\lambda=400-430$ нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см, по отношению к 50 см³ дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 см наливают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см рабочего стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и анализируют, как исследуемую воду. Получают шкалу растворов, соответствующих массовым концентрациям железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа, а по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности (D). Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Обработка результатов

Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле (7):

$$X = \frac{c \cdot 50}{V} \quad (7)$$

где c - концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

V - объем воды, взятый для анализа, см;

50 - объем, до которого разбавлена проба, см.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25% при массовой концентрации железа на уровне предельно допустимой. Результат округляют до двух значащих цифр.

Сходимость результатов анализа (A) в процентах вычисляют по формуле (8):

$$X = \frac{2 \cdot (P_1 - P_2) \cdot 100}{(P_1 + P_2)} \quad (8)$$

где P₁ - больший результат из двух параллельных измерений;

P₂ - меньший результат из двух параллельных измерений

Результаты заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

4.2 Измерение массовой концентрации общего железа с ортофенантролином

Сущность метода

Метод основан на реакции ортофенантролина с ионами двухвалентного железа в области pH 3-9 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Восстановление железа до двухвалентного проводится в кислой среде гидроксиламином. Окраска развивается быстро при pH 3,0-3,5 в присутствии избытка фенантролина и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05-2,0 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью P=0,95 находится в пределах 0,01-0,02 мг/дм³.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоэлектроколориметр различных марок; кюветы с толщиной рабочего слоя 2-5 см; плитка электрическая; колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770, вместимостью 50 и 1000 см³; пипетки мерные без делений вместимостью 10, 25 и 50 см³ и пипетки мерные с делениями 0,1-0,01 см³ вместимостью 1, 2 и 5 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227; колбы плоскодонные по ГОСТ 25336, вместимостью 150-200 см³; аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117; гидроксилламин солянокислый по ГОСТ 5456; квасцы железоаммонийные по нормативно-техническому документу; кислота соляная по ГОСТ 3118; кислота уксусная по ГОСТ 61;

ортофенантролин; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; аммиак водный по ГОСТ 3760, 25%-ный раствор.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чистые для анализа (ч.д.а.).

Подготовка к испытанию

1. Подготовка прибора. Подготовку фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

2. Приготовление 0,5% раствора о-фенантролина. Для приготовления 0,5% раствора взвешивают 0,50 г 1,10-фенантролина гидрохлорида и растворяют в мерном стакане в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора - 7 дней при температуре 2 - 10 °С.

3. Приготовление ацетатного буферного раствора (рН 4,5 - 4,6). Взвешивают 250 г аммония уксуснокислого и растворяют в 100 - 150 см³ дистиллированной воды, прибавляют 500 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят до 1 дм³ дистиллированной водой. Величину рН контролируют с помощью рН-метра. Раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре 2 - 10 °С.

4. Приготовление раствора солянокислого гидроксилamina. Взвешивают 10 г солянокислого гидроксилamina и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение двух недель при температуре 2 - 10 °С.

5. Приготовление основного градуировочного раствора железа (III) 10 мг/дм³. 1 см³ стандартного раствора ионов железа (ГСО) с концентрацией 1 мг/см³ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм³ железа. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2 - 10 °С.

6. Приготовление рабочего градуировочного раствора железа (III) 1 мг/дм³. Для приготовления рабочего градуировочного раствора железа 5 см³ основного градуировочного раствора с концентрацией 10 мг/дм³ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 1 мг/дм³ железа. Раствор используют в день приготовления.

7. Приготовление исходного градуировочного раствора железа (II) из соли Мора. Взвешивают 0,70 г соли Мора и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный исходный раствор содержит 1000 мг/дм³ железа. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2 - 10 °С.

8. Приготовление основного градуировочного раствора железа (II) 10 мг/дм³ из соли Мора. 1 см³ исходного градуировочного раствора ионов железа (II) с концентрацией 1000 мг/дм³ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты. После этого доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм³ железа. Срок хранения раствора 7 дней при температуре 2 - 10 °С.

9. Приготовление рабочего градуировочного раствора железа (II) 1 мг/дм^3 из соли Мора. 5 см^3 основного градуировочного раствора железа (II) с концентрацией 10 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 1 мг/дм^3 железа (II). Раствор используют в день приготовления.

10. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают не менее чем по 5 точкам. Для этого готовят шкалу градуировочных растворов в двух повторностях с содержанием железа (II или III) $0,0020$; $0,004$; $0,008$; $0,020$; $0,040$ и $0,050 \text{ мг}$ в мерной колбе вместимостью 50 см^3 , что соответствует концентрации $0,05$; $0,10$; $0,20$; $0,50$; $1,0$ и $1,25 \text{ мг/дм}^3$ в пересчете на 40 см^3 пробы.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из раствора железа (III), в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят соответственно $2,0$; $4,0$; $8,0 \text{ см}^3$ рабочего градуировочного раствора железа с концентрацией 1 мг/дм^3 ; и $2,0$; $4,0$; $5,0 \text{ см}^3$ основного градуировочного раствора железа с концентрацией 10 мг/дм^3 . Затем в каждую колбу приливают примерно по 10 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты, 1 см^3 раствора солянокислого гидроксилamina для восстановления железа (III) до железа (II), 8 см^3 ацетатного буферного раствора и 2 см^3 раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через $15 - 20$ минут измеряют оптическую плотность приготовленных смесей при $\lambda = 510 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм . В качестве раствора сравнения используют "холостой" раствор. Таким раствором является дистиллированная вода, в которую последовательно добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты, 1 см^3 раствора солянокислого гидроксилamina, 8 см^3 ацетатного буферного раствора и 2 см^3 раствора о-фенантролина.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из раствора железа (II), в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят соответственно $2,0$; $4,0$; $8,0 \text{ см}^3$ рабочего градуировочного раствора железа с концентрацией 1 мг/дм^3 ; и $2,0$; $4,0$; $5,0 \text{ см}^3$ основного градуировочного раствора железа с концентрацией 10 мг/дм^3 . Затем в каждую колбу приливают примерно по 10 см^3 дистиллированной воды, добавляют 8 см^3 ацетатного буферного раствора и 2 см^3 раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через $15 - 20$ минут измеряют оптическую плотность приготовленных смесей при $\lambda = 510 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм . В качестве раствора сравнения используют "холостой" раствор (дистиллированная вода, в которую добавляют 8 см^3 ацетатного буферного раствора и 2 см^3 раствора о-фенантролина).

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от концентрации железа, устанавливают графически и рассчитывают по методу наименьших квадратов.

Проведение анализа

Определению мешают цианиды, нитриты, полифосфаты; хром и цинк в концентрации, превышающей в 10 раз массовую концентрацию железа; кобальт и медь в концентрации более 5 мг/дм и никель в концентрации 2 мг/дм . Предварительное кипячение воды с кислотой превращает полифосфаты в ортофосфаты, добавлением гидроксилamina устраняется мешающее влияние окислителей. Мешающее влияние меди уменьшается при pH $2,5-4$.

При определении железа (II) пробу анализируемой воды фильтруют через бумажный фильтр "белая лента" или "синяя лента". Если проба не стала прозрачной, то ее дополнительно фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Аликвоту пробы 40 см³ вносят в мерную колбу (мерный цилиндр) вместимостью 50 см³, добавляют 8 см³ ацетатного буферного раствора и 2 см³ раствора о-фенантролина и перемешивают. Через 15 - 20 минут измеряют поглощение раствора при длине волны 510 нм относительно "холостой" пробы. Для приготовления "холостой" пробы в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят приблизительно 20 см³ дистиллированной воды, добавляют 8 см³ ацетатного буферного раствора и 2 см³ раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если для анализа используют объем пробы меньше 40 см³, при расчете результата анализа учитывают коэффициент разбавления, вычисляемый по формуле (9):

$$X = \frac{C \cdot 40}{V} \quad (9)$$

где C - концентрация железа (II), найденная по градуировочной характеристике, мг/дм³;

V - объем пробы, используемый для анализа, см³;

X - концентрация железа (II) в анализируемой пробе, мг/дм³

Массовую концентрацию железа находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора, содержащего в 1 см³ 0,005 мг железа. Далее доводят объем дистиллированной водой приблизительно до 25 см³ и анализируют так же, как и исследуемую воду. Получают шкалу стандартных растворов с массовой концентрацией железа 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/дм³. Фотометрируют в тех же условиях, что и пробу. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию общего железа в мг/дм³, а на оси ординат - соответствующие значения оптической плотности (D). Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Массовую концентрацию общего железа вычисляют по формуле (7).

4.3 Измерение массовой концентрации общего железа с 2,2-дипиридилем

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии ионов двухвалентного железа с 2,2-дипиридилем в области pH 3,5-8,5 с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации железа. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного проводится гидроксиламином. Окраска развивается быстро и устойчива в течение нескольких дней.

Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05-2,00 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью 0,95 находится в пределах 0,01-0,03 мг/дм³.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоэлектроколориметр любой марки; кюветы с толщиной оптического слоя 2-5 см; колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770, вместимостью 50, 100 и 1000 см³; пипетки мерные без делений, вместимостью 25 см³ и пипетки мерные с делениями 0,1-0,01 см³, вместимостью 1, 5 и 10 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227; аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117; гидроксилламин солянокислый по ГОСТ 5456; 2,2-дипиридил; квасцы железоаммонийные

по нормативно-техническому документу; кислота уксусная по ГОСТ 61; спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300, высшего сорта; вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации химически чистые (х.ч.) или чистые для анализа (ч.д.а.).

Подготовка к испытанию

1. Приготовление основного стандартного раствора железо-аммонийных квасцов. 0,8636 г железоаммонийных квасцов взвешивают с точностью 0,0002 г по шкале весов, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды. Затем добавляют 2,00 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа.

2. Приготовление рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов. Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 20 раз. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг железа.

3. Приготовление 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. 10 г солянокислого гидроксиламина, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

4. Приготовление ацетатного буферного раствора. 250 г уксуснокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 150 см³ дистиллированной воды. Добавляют 70 см³ уксусной кислоты и доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой.

5. Приготовление 0,1%-ного раствора 2,2-дипиридила. 0,1 г 2,2-дипиридила, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 5,00 см³ этилового спирта и разбавляют в 100 см³ дистиллированной воды.

Проведение анализа

Для определения массовой концентрации общего железа исследуемую воду тщательно перемешивают и отбирают 25 см³ (или меньший объем, содержащий не более 0,1 мг железа) в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляют 1 см³ раствора гидроксиламина солянокислого, 2,00 см³ ацетатного буферного раствора, 1,00 см³ раствора 2,2-дипиридила и доводят до метки дистиллированной водой. После добавления каждого реактива содержимое колбы перемешивают. Раствор оставляют на 15-20 мин для полного развития окраски. Окрашенный раствор фотометрируют, применяя зеленый светофильтр ($\lambda=540$ нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2-5 см, по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы.

Массовую концентрацию железа находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов. Добавляют дистиллированной воды до объема примерно 25 см³. Далее растворы проводят через весь ход анализа так же, как исследуемую воду. Получают шкалу стандартных растворов с массовой концентрацией железа 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³. Оптическую плотность измеряют в тех же условиях, что и пробы. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа в мг/дм³, а по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности (D). Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Обработка результатов

Массовую концентрацию общего железа вычисляют по формуле (7).

Результаты заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Чем опасна повышенная концентрация железа в питьевой воде?
2. Опишите методику определения массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой.
3. Опишите методику определения массовой концентрации общего железа с ортофенантролином.
4. Опишите методику определения массовой концентрации общего железа с 2,2-дипиридиллом.
5. Каким образом определяется окончательный результат анализа при определении массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой?
6. Опишите порядок работы с фотоэлектроколориметром (ФЭК).
7. Каким образом происходит построение градуировочного графика для нахождения массовой концентрации общего железа?
8. Какова предельно допустимая концентрация железа (ПДК) в питьевой воде?

Лабораторная работа №5. Определение минеральных азотсодержащих веществ

Цель работы: на практике освоить методику определения массовой концентрации нитритов, нитратов, а также аммиака и ионов аммония (суммарно).

По наличию того или иного азотсодержащего вещества можно судить о моменте загрязнения воды: наличие в воде аммиака и отсутствие нитритов свидетельствуют о недавнем загрязнении. Совместное их наличие – о том, что с момента загрязнения прошел некоторый промежуток времени. Отсутствие аммиака при наличии нитритов и особенно нитратов – что загрязнение воды произошло давно, и за это время вода самостоятельно очистилась.

5.1 Измерение массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с реактивом Несслера

Сущность метода

Метод измерения основан на образовании оранжево-бурого малорастворимого продукта взаимодействия аммоний-ионов с реактивом Несслера, содержащего йодид ртути (II) и йодид калия в щелочном растворе.

Оптическую плотность образовавшегося коллоидного раствора измеряют при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Массовую концентрацию аммония рассчитывают с использованием градуировочной характеристики, описывающей зависимость оптической плотности от содержания аммония в градуировочном растворе.

Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объем отбираемой пробы не менее 200 см³. Анализ проводят в день отбора пробы. Допускается консервация пробы концентрированной серной кислотой из расчета 1 см³ кислоты на 1 дм³ пробы. Консервированная проба хранится не более трех суток при температуре (2 - 10) °С.

Оборудование, материалы, реактивы: весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228 специального или высокого класса точности; государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора аммоний-ионов с массовой концентрацией 1

мг/см³, относительной погрешностью аттестованного значения не более 2% при доверительной вероятности $P = 0,95$; дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501; дозаторы медицинские лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) и ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объемом дозирования по ГОСТ 28311; колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности; пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 см³ по ГОСТ 29227, 2 класс точности; пипетки с одной меткой вместимостью 1; 2; 5; 10 см³, по ГОСТ 29169, 2 класс точности; плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919; стаканы вместимостью 50; 100; 200; 500 см³ по ГОСТ 25336; установка для перегонки с паром или для перегонки под вакуумом (роторный испаритель); флаконы из темного стекла вместимостью 1000 см³ (для хранения растворов реактивов); флаконы пластиковые вместимостью 1000 см³ (для хранения щелочных растворов); холодильник бытовой любой модели, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2 - 10)°С; фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 425 нм и снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм; цилиндры мерные вместимостью 50; 100 см³ со шлифом и стеклянной или пластиковой пробкой по ГОСТ 1770, 2 класс точности; бумага индикаторная; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; калий-натрий виннокислый 4-водный, ч., по ГОСТ 5845; кислота борная, х.ч., по ГОСТ 9656; кислота серная, ос.ч., по ГОСТ 14262; медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди), ч.д.а., по ГОСТ 4165; натрий гидроксид (натрия гидроокись), ч.д.а., по ГОСТ 4328; натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр, 0,1 моль/дм³ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540; реактив Несслера по ТУ 6-09-2089; салфетки бумажные; смола ионообменная (катионит) любой марки; фильтры обеззоленные "синяя лента" по ТУ 2642-001-13927158.

Подготовка к испытанию

1 Подготовка оборудования. Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра, при необходимости подготовку установки для перегонки к работе проводят в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

2. Контроль качества дистиллированной воды. При выполнении анализа для приготовления растворов и разбавления проб используют дистиллированную воду, *не содержащую аммоний* (далее - дистиллированная вода). Для проверки качества дистиллированной воды к 5 см³ воды прибавляют 0,1 см³ реактива Несслера. Если в дистиллированной воде содержится аммоний, то вода приобретает желтое окрашивание. Данную воду нельзя использовать для приготовления растворов реактивов и градуировочных растворов. Для получения дистиллированной воды требуемого качества ее дополнительно очищают либо дистилляцией, либо ионообменным способом.

3. Раствор калия-натрия виннокислого массовой концентрации 500 г/дм³. (500+/-1) г калия-натрия виннокислого растворяют в стакане в небольшом количестве дистиллированной воды и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее к раствору прибавляют (2 - 5) см³ реактива Несслера. Раствор можно использовать после осветления. Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения - 3 месяца при температуре окружающей среды.

4. Раствор сульфата меди массовой доли 10%. (50+/-1) г сульфата меди растворяют в стакане в 450 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора - 6 месяцев при температуре окружающей среды.

5. Раствор тиосульфата натрия 0,1 моль/куб. дм эквивалента (0,1 н). Раствор готовят из стандарт-титра в соответствии с процедурой приготовления, изложенной в инструкции.

Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения раствора - 3 месяца при температуре окружающей среды.

6. Раствор тиосульфата натрия 0,01 моль/куб. дм эквивалента (0,01 н). В мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой переносят 100 см³ 0,1 моль/дм³ эквивалента раствора тиосульфата натрия и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения раствора - 1 месяц при температуре окружающей среды.

7. Раствор гидроксида натрия массовой доли 15%. (75+/-1) г гидроксида натрия растворяют в стакане в 425 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора - 6 месяцев при температуре окружающей среды.

8. Основной раствор массовой концентрации аммония 100 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой переносят 5 см³ раствора ГСО ионов аммония с массовой концентрацией 1 мг/см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора - 1 месяц при температуре (2 - 10) °С.

9. Рабочий раствор массовой концентрации аммония 10 мг/дм³ (рабочий раствор I).

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой переносят 5 см³ основного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 100 мг/дм³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора - 7 дней при температуре (2 - 10) °С.

10. Рабочий раствор массовой концентрации аммония 1 мг/дм³ (рабочий раствор II). В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой переносят 5 см³ рабочего раствора ионов аммония с массовой концентрацией 10 мг/дм³ (рабочий раствор I) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор используют свежеприготовленным.

11. Установление градуировочной характеристики.

МЕТОД А - Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 5,0; 10,0 см³ рабочего раствора II и 2,0; 3,0; 4,0 см³ рабочего раствора I.

МЕТОД Б - Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см³ рабочего раствора I.

Объем раствора в каждой колбе доводят до метки дистиллированной водой. Получают градуировочные растворы с массовой концентрацией аммония: для метода А - 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мг/дм³, для метода Б - 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг/дм³.

Далее к градуировочным растворам (для методов А и Б) прибавляют по 1 см³ раствора калия-натрия виннокислого и реактива Несслера, растворы перемешивают и оставляют на 10 минут для развития окраски.

Оптическую плотность растворов измеряют относительно холостой пробы при длине волны 425 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя: для метода А - 50 мм, для метода Б - 10 мм. В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов. По результатам измерений строят градуировочный график зависимости значения оптической плотности (ед. абс.) от массовой концентрации аммония (мг/дм³). Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Проведение анализа

Пробы визуально бесцветные и прозрачные анализируют без предварительной подготовки. Мутные и окрашенные пробы анализируют после проведения следующей процедуры: наливают в цилиндр 50 - 70 см³ пробы анализируемой воды и добавляют 1 см³ раствора сульфата меди и 1 см³ 15% раствора гидроксида натрия. Цилиндр закрывают пробкой, содержимое перемешивают переворачиванием и оставляют до

полного осветления пробы, но не более чем на 14 - 16 часов. В случае, если образующийся в процессе осветления осадок всплывает вверх, рекомендуется еще раз перемешать содержимое цилиндра переворачиванием или круговым вращением цилиндра. Осветленную пробу фильтруют через фильтр "синяя лента", при необходимости промытый дистиллированной водой до отсутствия аммония.

Примечание 1 - Если на анализ требуется отобрать 10 см³ или меньший объем осветленной пробы, допускается проводить отбор пипеткой или ручным дозатором непосредственно из цилиндра, минуя процедуру фильтрования.

Примечание 2 - Если на анализ поступает проба, содержащая активный остаточный хлор, то сначала устанавливают его массовую концентрацию (см. лабораторную работу №3). При содержании в воде активного остаточного хлора в количестве более 0,5 мг/дм³ к пробе добавляют эквивалентное количество 0,01 н раствора серноватистокислого натрия.

К 50 см³ исследуемой пробы воды (исходной или подготовленной в зависимости от конкретной ситуации), или к меньшему ее объему, доведенному до 50 см³ дистиллированной водой, прибавляют 1 см³ раствора калия-натрия виннокислого. Смесь тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см³ реактива Несслера. Снова перемешивают и оставляют на 10 минут для развития окраски. Оптическую плотность растворов измеряют относительно холостой пробы при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм.

В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов.

Примечание 3 - если после добавления реактива Несслера:

- раствор приобретает коричневую окраску, то для анализа берут меньший объем пробы;

- раствор имеет желтую окраску, но сильно опалесцирует, то устранить мешающее влияние опалесценции можно разбавлением пробы или отгонкой аммиака из щелочного раствора. При невозможности устранения цветности и/или опалесценции пробы рекомендуется проводить анализ другим методом, например, фотометрическим с индофенольным реактивом.

Обработка результатов

Массовую концентрацию аммиака и аммоний-ионов в пробе X (мг/дм³) рассчитывают по формуле (10):

$$X = \frac{X_{гг} \cdot V_k}{V_{пр}} \quad (10)$$

где $X_{гг}$ – массовая концентрация аммония, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

V_k – объем мерной колбы, см³ (обычно 50 см³)

$V_{пр}$ – объем пробы, взятой на анализ, см³

5.2 Измерение массовой концентрации нитрит-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с реактивом Грисса

Сущность метода

Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового диазосоединения с альфа-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды. Оптическую плотность раствора измеряют при $\lambda = 520$ нм.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм; кюветы с длиной поглощающего слоя 10 или 20 мм; весы лабораторные по ГОСТ Р 53228-2008; колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74; пипетки 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6(7)-2-10, 3-2-1, 3-2-5, 3-2-10 по ГОСТ 29227-91; pH-метры или иономер; государственные стандартные образцы (ГСО) состава водного раствора нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 мг/куб. см и относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при $P = 0,95$; шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130 °С; колбы КН-2-100-18 ТХС по ГОСТ 25336-82; фильтры бумажные беззольные по ТУ 6-09-1678-95; фильтры мембранные; натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74; сульфаниловая кислота по ГОСТ 5821-78; 1-нафтиламин или 1-нафтиламин гидрохлорид; активированный уголь; квасцы алюмокалиевые (алюминий калий сернокислый) по ГОСТ 4329-77; кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75; реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-86; серная кислота по ГОСТ 4204-77; бром по ГОСТ 4109-79; ацетат натрия по ГОСТ 199-78; соляная кислота по ГОСТ 3118-77; калия гидроксид (едкое кали) по ГОСТ 24363-80 или натрия гидроксид (едкий натр) по ГОСТ 4328-77; порошок цинковый по ГОСТ 12601-76; марганец сернокислый 5-водный по ТУ 6-09-4007-82; калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75; аммоний щавелевокислый 1-водный по ГОСТ 5712-78; аммиак водный по ГОСТ 3760-79; вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Подготовка к испытанию

1. Подготовка прибора к работе. Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

2. Приготовление воды дистиллированной, не содержащей нитритов. Воду готовят одним из следующих способов:

а) 1 дм³ дистиллированной воды подкисляют 5 см³ раствора серной кислоты (1:3), добавляют 50 см³ бромной воды и кипятят (желательно с обратным холодильником) в течение 1 часа до полного удаления брома.

б) К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и 0,2 см³ 48%-ного раствора тетрагидрата сульфата марганца. Добавляют 1 - 3 см³ 0,04%-ного раствора перманганата калия до появления постоянной розовой окраски. Через 15 минут раствор обесцвечивают, прибавляя по каплям 0,09%-ный раствор моногидрата оксалата аммония.

в) К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют один кристалл перманганата калия и один кристалл едкой щелочи (KOH или NaOH) и производят повторную дистилляцию.

3. Бром, насыщенный водный раствор (бромная вода). Бром по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют к воде до появления нерастворяющейся

капли на дне склянки. (Работу проводят в вытяжном шкафу.) Реактив хранят в склянке из темного стекла в вытяжном шкафу.

4. Серная кислота, водный раствор (1:3). Смешивают один объем серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ с тремя объемами воды, осторожно приливая кислоту к воде.

5. Тетрагидрат сульфата марганца, 48%-ный раствор. 48 г соли тетрагидрата сульфата марганца растворяют в 52 см^3 дистиллированной воды.

6. Калий марганцевокислый, 0,04%-ный раствор. 0,4 г калия марганцевокислого растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

7. Аммоний щавелевокислый, 0,09%-ный раствор. 0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

8. Сульфат алюминия-калия, 12,5%-ный раствор. 12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют в $87,5 \text{ см}^3$ воды при температуре 60°C .

9. Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции. 125 г сульфата алюминия-калия растворяют в 1 дм^3 воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 куб. см 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией бидистиллированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, аммиак, нитриты, нитраты.

10. Ацетат натрия, 2М водный раствор. 27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

11. Сульфаниловая кислота, раствор. Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750 см^3 горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 см^3 ледяной уксусной кислоты.

12. альфа-Нафтиламин, раствор. Смешивают 0,600 г гидрохлорида альфа-нафтиламина с 1 см^3 концентрированной соляной кислоты (или 0,480 г основания альфа-нафтиламина смешивают с $1,4 \text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 . Другой вариант приготовления раствора: растворяют 1,2 г альфа-нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 см^3 . При образовании мутного раствора фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется 2-3 месяца.

13. Реактив Грисса, 10%-ный раствор. 10 г реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см^3 12%-ного раствора уксусной кислоты.

14. Уксусная кислота, 12%-ный раствор. 25 см^3 ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см^3 .

15. Приготовление из ГСО основного градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией $0,1 \text{ мг/см}^3$. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг нитрит-иона. Раствор устойчив в течение месяца.

16. Приготовление рабочего градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией $0,001 \text{ мг/см}^3$. Раствор готовят из основного градуировочного раствора соответствующим разбавлением. 1 см^3 раствора должен содержать 0,001 мг нитрит-иона. Раствор готовят в день проведения измерений.

17. Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с массовой концентрацией от 0,002 до 0,06 мг/дм^3 . Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 4.

Таблица 4

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация нитрит-ионов в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,001 мг/см ³ , помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см ³ , см ³
1	0,00	0,0
2	0,02	1,0
3	0,04	2,0
4	0,08	4,0
5	0,20	10,0
6	0,30	15,0
7	0,60	30,0

Разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее раствор проводят через весь ход анализа по нижеописанной методике.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их массовой концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности (D), а по оси абсцисс - величину массовой концентрации вещества в мг/дм³. Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Проведение анализа

Для начала следует провести устранение мешающих влияний (если есть такая необходимость). Так, мешающее влияние взвешенных веществ, мутности и окраски воды частично устраняется фильтрованием пробы через бумажный фильтр "синяя лента". Если мутность фильтрованием не устраняется и испытуемая проба воды содержит коллоидные вещества, пробу необходимо осветлить путем коагулирования с гидрооксидом алюминия. Для этого к 100 см³ пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1,0 см³ 12,5%-ного раствора сульфата алюминия и калия и раствор аммиака до получения pH ~ 5,8. После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через сухой плотный фильтр ("синяя лента").

Осветление можно также проводить, взбалтывая 100 см³ пробы с 2 см³ суспензии гидрооксида алюминия.

Влияние ионов металлов устраняется в ходе измерений.

Анализируемую воду нейтрализуют до pH = 7 и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр № 1 (разбавление учитывают при расчете результата определения).

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 см³ дистиллированной водой). В отобранном объеме должно содержаться не более 60 мкг нитрит-ионов. Прибавляют 1,0 см³ раствора сульфаниловой кислоты (п. 11) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин., затем приливают 1,0 см³ раствора альфа-нафтиламина

(п.12) и 1,0 см³ ацетата натрия (п. 10). (Важно! Раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если раствор альфа-нафтиламина готовят с добавлением соляной кислоты). или добавляют 2,0 см³ готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм.

Одновременно проводят холостой опыт с 50 см³ дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве сравнительного раствора при измерении оптической плотности. Результат определения находят по градуировочному графику. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности (D), а по оси абсцисс - величину концентрации нитрат-ионов в мг/дм³. Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нитрит-ионов, X (мг/дм³), рассчитывают по формуле (11):

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (11)$$

где C - массовая концентрация нитрит-ионов, найденная по графику, мг/дм³;

50 - объем, до которого разбавлена проба, см³;

V - объем пробы, взятой для определения, см³.

При необходимости за результат измерений $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 при условии, что разница между двумя параллельными измерениями не превышает 1 отн. %.

5.3 Измерение массовой концентрации нитрат-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с салициловой кислотой

Сущность метода

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-ионов основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Оптическую плотность раствора измеряют при $\lambda = 410$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм.

Оборудование, материалы, реактивы: фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 410$ нм; кюветы с длиной поглощающего слоя 20 мм; весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, ГОСТ Р 53228-2008; государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора нитрат-ионов с массовой концентрацией 1 мг/дм³; колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74; пипетки 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6(7)-2-10, ГОСТ 29227-91; стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336-82; стаканы термостойкие В-1-1000, В-1-100, ТС, ГОСТ 25336-82; пробирки колориметрические П-2-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770-74; шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°C; баня водяная, ТУ 10-23-103; чашки выпарительные фарфоровые, ГОСТ 9147-80; фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-95; калий азотнокислый, ГОСТ 4217-77; калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220-75; квасцы алюмоаммонийные, ГОСТ 4238-77; квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329-77; активированный уголь, БАУ-Э, ТУ 6-16-3075; аммиак водный, ГОСТ 3760-79; аммоний сернокислый, ГОСТ

3769-78; спирт этиловый, ГОСТ 18300-87; салициловая кислота, ГОСТ 624-70. Натрий салициловокислый, ГОСТ 17628-72; серная кислота, ГОСТ 4204-77; натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77; калий-натрий виннокислый 4-водный (Сегнетова соль), ГОСТ 5845-79; серебро сернокислосое, ТУ 6-09-3703-74; вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Подготовка к испытанию

1. Подготовка прибора к работе. Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

2. Раствор гидроксида натрия и сегнетовой соли. 400 г гидроксида натрия и 60 г сегнетовой соли помещают в стакан вместимостью 1000 см³, растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

3. Раствор салициловой кислоты. Навеску (1,0 г) салициловой кислоты помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки этиловым спиртом. Раствор готовят в день использования.

4. Раствор натрия салициловокислого с массовой долей 0,5%. Навеску (0,5 г) натрия салициловокислого растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор готовят в день использования.

5. Суспензия гидроксида алюминия. 125 г алюмоаммонийных или алюмокалиевых квасцов растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, раствор нагревают до 60°C и медленно при непрерывном перемешивании прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака. Дают смеси отстояться около 1 часа, фильтруют и промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до полного удаления свободного аммиака.

6. Основной градуировочный раствор нитрат-ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов. Другой способ: навеску (0,1631 г) калия азотнокислого, предварительно высушенного при 105°C, помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

Срок хранения растворов 3 месяца.

7. Рабочий градуировочный раствор нитрат-ионов с массовой концентрацией 0,01 мг/см³. 10,0 см³ основного градуировочного раствора нитрат-ионов переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора должен содержать 0,01 мг нитрат-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.

8. Построение градуировочного графика. В ряд колориметрических пробирок вместимостью 10 см³ пипеткой последовательно отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ рабочего градуировочного раствора нитрат-ионов и доводят дистиллированной водой до метки. Содержание нитрат-ионов в растворах соответственно равно 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм³. Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты (или 2 см³ раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем к содержимому чашки добавляют 10 - 15 см³ дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу

вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при $\lambda = 410$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят "холостой опыт" с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности (D), а по оси абсцисс - величину концентрации нитрат-ионов в мг/дм³. Для обеспечения максимальной точности градуировочный график строят на миллиметровой бумаге и подклеивают в тетрадь лабораторных работ.

Проведение анализа

При необходимости испытуемую пробу воды обрабатывают для устранения мешающих влияний. Так, при наличии взвешенных, окрашенных органических веществ, а также железа в количестве более 5 мг/дм³, к 150 см³ пробы добавляют 3 см³ гидроксида алюминия, пробу перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.

При содержании хлоридов в количестве большем, чем 200 мг/дм³, в ходе измерений добавляют сернокислое серебро в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-ионов. Осадок хлорида серебра отфильтровывают через фильтр «белая лента».

При содержании нитритов в количестве большем, чем 2 мг/дм³, к 20 дм³ пробы добавляют 0,05г сернокислого аммония и упаривают досуха на водяной бане, доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

Таким образом, для измерений используют либо необработанную пробу испытуемой воды, либо фильтрат. Отбирают 10 см³ фильтрата и далее поступают, как указано в п. 8 данной лабораторной работы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нитрат-ионов, X (мг/дм³), вычисляют по формуле (12):

$$X = C \cdot K \quad (12)$$

где C - содержание нитрат-ионов, найденное по градуировочному графику, мг/дм³;

K - коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 при условии, что разница между двумя параллельными измерениями не превышает 1 отн. %.

Результаты измерений заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Как по наличию в воде того или иного азотсодержащего вещества можно установить момент загрязнения? Приведите конкретные примеры.
2. Объясните сущность метода определения массовой концентрации аммиака и ионов аммония.
3. Расскажите последовательность действий при проведении анализа на ФЭК.
4. Каким образом определяется окончательный результат анализа?
5. Какова максимальная концентрация аммиака и ионов аммония в воде, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?

6. Расскажите последовательность действий при измерении массовой концентрации нитрит-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с реактивом Грисса.
7. Какова максимальная концентрация нитрит-ионов в воде, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?
8. Опишите последовательность действий при измерении массовой концентрации нитрат-ионов в питьевой воде фотометрическим методом с салициловой кислотой.
9. Какова максимальная концентрация нитрат-ионов в воде, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?

Лабораторная работа №6. Метод определения перманганатной окисляемости

Цель работы: познакомиться на практике с методикой определения перманганатной окисляемости питьевой воды титриметрическим методом

Окисляемость - это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых при определенных условиях одним из сильных химических окислителей (в данной методике – перманганатом калия). Этот показатель отражает общую концентрацию органики в воде. Природа органических веществ может быть самой разной - и гуминовые кислоты почв, и сложные органические соединения растений, и химические соединения антропогенного происхождения.

Сущность метода

Метод основан на окислении органических и неорганических веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течение 10 минут. Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Для получения достоверных и сравнимых между собой результатов необходимо строго придерживаться условий проведения анализа.

Требуемый объем пробы не менее 0,2 дм³. Анализ следует проводить как можно быстрее. Если проба не может быть проанализирована сразу же после отбора, то допускается ее хранение в течение 24 часов при температуре (2 - 10) °С.

Оборудование, материалы, реактивы: бюретка вместимостью 25 см³ по ГОСТ 29251, 2 класса точности; весы лабораторные с максимальной нагрузкой 210 г высокого класса точности по ГОСТ Р 53228; воронки стеклянные d = 5 см по ГОСТ 25336; государственный стандартный образец (далее ГСО) перманганатной окисляемости воды с погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности P = 0,95 не более 1%; дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709; колбы конические вместимостью 250 см³ по ГОСТ 25336; колбы мерные вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класса точности; пипетки вместимостью 5; 10; 15; 100 см³ по ГОСТ 29227, 2 класса точности; пипетки с одной меткой вместимостью 100 см³ по ГОСТ 29169, 2 класса точности; стеклянные шарики или капилляры; установка для перегонки дистиллированной воды, состоящая из перегонной колбы, холодильника и приемной колбы (для дополнительной очистки воды); холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб при температуре от 2 °С до 10 °С. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770, 2 класса точности; часы песочные на 10 мин. или таймер; электрическая плитка с регулятором температуры, обеспечивающая быстрое достижение температуры в колбах до 96 - 98 °С с последующим ее поддержанием до окончания кипячения по ГОСТ 14919; дозаторы медицинские лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) или ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объемом дозирования; дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501; перманганат калия, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540; серная кислота, х.ч., по ГОСТ 4204; щавелевая кислота, ч.д.а., по ГОСТ 22180 или стандарт-титр по ТУ 6-09-2540.

Подготовка к испытанию

1. Подготовка дистиллированной воды

Перед использованием воду проверяют на отсутствие восстановителей. При холостом определении расход раствора перманганата калия на титрование не должен превышать $0,5 \text{ см}^3$, в противном случае следует провести процедуру очистки или использовать воду с меньшим содержанием органических соединений.

Для очистки от восстановителей к 1 дм^3 дистиллированной воды добавляют 10 см^3 серной кислоты (1:15) и небольшой избыток (до образования розового цвета) основного раствора перманганата калия, а затем перегоняют. Первую порцию дистиллята объемом 100 см^3 отбрасывают. Перегонную дистиллированную воду хранят в стеклянной бутылки со стеклянной пробкой.

Подготовленную дистиллированную воду используют для приготовления растворов реактивов и для разбавления проб.

2. Раствор серной кислоты (1:3). При приготовлении растворов серной кислоты необходимо соблюдать осторожность. Растворы готовят в вытяжном шкафу, добавляя серную кислоту к дистиллированной воде. Растворы всех реактивов хранят в стеклянных емкостях. Прибавляют при перемешивании к 3 объемам дистиллированной воды 1 объем серной кислоты. После охлаждения раствора (приблизительно до 40°C) к нему прибавляют по каплям раствор перманганата калия ($0,002 \text{ моль/дм}^3$) до слабо-розовой окраски. Срок хранения раствора - 6 месяцев при комнатной температуре.

3. Раствор серной кислоты (1:15). К 15 объемам дистиллированной воды при перемешивании добавляют 1 объем серной кислоты. После охлаждения раствора (приблизительно до 40°C) к нему прибавляют по каплям раствор перманганата калия ($0,002 \text{ моль/дм}^3$) до слабо-розовой окраски. Срок хранения раствора - 6 месяцев при комнатной температуре.

4. Основной раствор щавелевой кислоты с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Растворяют ($6,30 \pm 0,01$) г щавелевой кислоты в растворе серной кислоты (1:15) и доводят объем раствора до 1 дм^3 этим же раствором кислоты. При приготовлении основного раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки раствором серной кислоты (1:15). Срок хранения раствора в темном месте - 6 месяцев при температуре от 2°C до 10°C .

5. Раствор щавелевой кислоты концентрацией $0,005 \text{ моль/дм}^3$. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 пипеткой с одной меткой наливают 100 см^3 раствора щавелевой кислоты ($0,05 \text{ моль/дм}^3$). Объем доводят до метки раствором серной кислоты (1:15) и перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели при температуре от 2°C до 10°C .

6. Основной раствор перманганата калия концентрацией $0,02 \text{ моль/дм}^3$. При приготовлении основного раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Основной раствор используют через 2 недели после приготовления. При этом колбу помещают в темное место и в течение 2 недель ежедневно перемешивают. Раствор стабилен в течение 6 месяцев со дня приготовления при хранении в темном месте при температуре от 2°C до 10°C .

7. Раствор перманганата калия концентрацией $0,002 \text{ моль/дм}^3$. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 пипеткой с одной меткой наливают 100 см^3 раствора перманганата калия с концентрацией $0,02 \text{ моль/дм}^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла. Пригодность раствора проверяют по значению поправочного коэффициента, который устанавливают каждый раз перед использованием раствора (п. 8).

8. Установление поправочного коэффициента к раствору перманганата калия

В коническую колбу наливают 100 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ раствора щавелевой кислоты (0,005 моль/дм³) и 5 см³ раствора серной кислоты (1:3). Смесь нагревают до кипения и титруют раствором перманганата калия (0,002 моль/дм³) до слабо-розовой окраски. Поправочный коэффициент (К) для приведения концентрации раствора перманганата калия точно к 0,002 моль/дм³ рассчитывают по формуле (13) с точностью до третьего знака:

$$K = \frac{10}{V} \quad (13)$$

где 10 - объем раствора щавелевой кислоты (0,005 моль/дм³), см³;

V - объем раствора перманганата калия (0,002 моль/дм³), см³.

Если поправочный коэффициент (К) раствора отличается от 1,00 больше чем на +/- 0,05, то раствор укрепляют, разбавляют или готовят заново. Для укрепления раствора добавляют раствор перманганата калия с концентрацией 0,02 моль/дм³.

Проведение анализа

В колбу помещают 100 см³ (или меньший ее объем, разбавленный дистиллированной водой до 100 см³) хорошо перемешанной пробы, несколько капилляров или стеклянных шариков, приливают 5 см³ разбавленной серной кислоты (1:3) и 10 см³ раствора перманганата калия (0,002 моль/дм³). Смесь нагревают так, чтобы она закипела не позднее чем через 5 минут, и кипятят (10 +/- 1) мин., закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, то определение повторяют, разбавив исследуемую воду. К горячему раствору немедленно прибавляют 10 см³ раствора щавелевой кислоты (0,005 моль/см³). Обесцвеченную горячую смесь сразу титруют раствором перманганата калия (0,002 моль/дм³) до слабо-розового окрашивания. Если при титровании пробы расходуется более 7 см³ раствора перманганата калия, то пробу разбавляют и повторяют определение.

Если при анализе предварительно разбавленной пробы на титрование расходуется менее 2 см³ раствора перманганата калия, то определение повторяют с менее разбавленной или неразбавленной пробой.

Одновременно с каждой серией проб проводят холостое определение, используя 100 см³ дистиллированной воды, которую анализируют так же, как пробу воды. Расход раствора перманганата калия при холостом определении не должен превышать 0,5 см³. В противном случае проводят дополнительную очистку используемой дистиллированной воды и посуды.

Обработка результатов

Значение перманганатной окисляемости, выраженное в расчете на атомарный кислород в мг/дм³, определяют по формуле (14):

$$X = \frac{(V1 - V2) \cdot K \cdot C \cdot 8 \cdot 5 \cdot 1000 \cdot Kp}{V} \quad (14)$$

где V1- объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, см³;

V2- объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование холостой пробы, см³;

K - поправочный коэффициент к раствору перманганата калия;

C - концентрация раствора перманганата калия, равная 0,002 моль/дм³;

V - объем пробы, взятой для анализа, см³;

Кр - коэффициент разбавления пробы;

8 - атомная масса кислорода;

5 - стехиометрический коэффициент.

Если поправочный коэффициент (К) к раствору перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его можно не учитывать.

Результаты заносят в таблицу 5, сравнивают с нормативным значением, делают вывод по полученным результатам.

Вопросы для контроля

1. Что показывает окисляемость воды?
2. Объясните сущность метода определения перманганатной окисляемости.
3. Опишите порядок действий при проведении анализа.
4. Каково предельное значение перманганатной окисляемости воды, используемой на пищевые цели, согласно требованиям нормативно-технической документации?

Таблица 5

Требования к качеству питьевой воды по некоторым показателям

Показатели		Ед. изм.	Нормативы, не более (по [6], значения в скобках – по [7])	Фактическое значение для образцов		
				№1	№2	...
Запах при 20°C		баллы	2 (3)			
Запах при 60°C		баллы	2 (3)			
Вкус и привкус при 20°C		баллы	2 (3)			
Цветность		градусы	20 (30)			
Мутность: по формазину по каолину		ЕМФ	2,6 (3,5)			
		мг/дм ³	1,5 (2,0)			
Жесткость общая		ммоль/ дм ³	7 (10)			
Общее железо	с сульфосалициловой к-т	мг/дм ³	0,3			
	с ортофенантролином	мг/дм ³	0,3			
	с 2,2-дипиридиллом	мг/дм ³	0,3			
Окисляемость перманганатная		мг/дм ³	5,0 (7,0)			
Аммоний и ионы аммиака (суммарно)		мг/дм ³	2,0			
Нитрат-ионы		мг/дм ³	45,0			
Хлор остаточный свободный	йодометрический метод	мг/дм ³	0,3-0,5			
	титрование по м/о	мг/дм ³	0,3-0,5			
	по Пейлину	мг/дм ³	0,3-0,5			

После завершения блока из шести лабораторных работ и полного заполнения таблицы 5 студенты сравнивают фактические значения определяемых показателей каждого из исследованных образцов питьевой воды как между собой, так и с требованиями нормативно-технической документации (НТД). После обсуждения общих результатов делают итоговый вывод, в котором обосновывают пригодность (или не пригодность) исследованных образцов питьевой воды для применения на предприятиях пищевой промышленности и общественного питания.

Лабораторная работа №7. Гигиенические нормативы содержания некоторых веществ в питьевой воде

Цель работы: закрепить полученные в ходе выполнения предыдущих лабораторных работ навыки определения в питьевой воде вредных веществ.

Лабораторная работа проводится в интерактивной форме, что в первую очередь означает взаимодействие, нахождение в режиме беседы, диалога с чем-либо (например, компьютером) или кем-либо (человеком). При этом исключается доминирование какого-либо участника учебного процесса или какой-либо идеи. Из объекта воздействия студент становится субъектом взаимодействия, он сам активно участвует в процессе обучения, следуя своим индивидуальным маршрутом. Следовательно, интерактивное обучение – прежде всего обучение в сотрудничестве. Все участники образовательного процесса (преподаватель, студенты) взаимодействуют друг с другом, обмениваются информацией, совместно решают проблемы, моделируют ситуации.

Форма данной работы - *конференция*. Работа проводится как научно-практическое занятие, с заранее поставленной проблемой и системой докладов, длительностью 5-10 минут каждый. Каждое выступление представляет собой логически законченный текст, заранее подготовленный в рамках предложенной преподавателем программы. Совокупность представленных текстов позволит всесторонне осветить проблему. В конце занятия преподаватель подводит итоги самостоятельной работы и выступлений студентов, дополняя или уточняя предложенную информацию. Формулирование основных выводов происходит в ходе совместного обсуждения результатов преподавателем и студентами.

7.1 Выполнение работы

Студенты должны к указанному преподавателем сроку самостоятельно изучить методику определения в питьевой воде тех вредных веществ, анализ которых не проводился в предыдущих лабораторных работах. Вариант задания определяется по данным таблицы 6. После проработки указанного в табл. 6 НТД студент составляет письменный доклад по плану:

1. характеристика заданного загрязнителя, чем опасно для человека нахождение загрязнителя в питьевой воде в повышенных концентрациях;
2. сущность метода определения загрязнителя;
3. необходимые материалы, оборудование, реактивы;
4. подготовка к анализу;
5. проведение анализа, особенности;
6. обработка полученных результатов;
7. ПДК загрязнителя в воде согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01

На занятии каждый студент выступает в течение 5 минут с докладом по заранее подготовленному материалу. Таким образом, после прослушивания всех докладов у студентов складывается полная картина об обобщенных показателях и содержании вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах на территории Российской Федерации, а также веществах антропогенного происхождения, получивших глобальное распространение, по которым определяется безвредность питьевой воды по химическому составу.

7.2 Обсуждение результатов

В совместном обсуждении студенты формулируют ответы на вопросы: какие основные показатели характеризуют качество и безопасность питьевой воды; в каких случаях возможно временное отклонение от гигиенических нормативов; в каких случаях использование питьевой воды запрещается или приостанавливается. При обсуждении студенты опираются на требования нормативно-технической документации, указанной в таблице 6 и в списке использованных источников.

Таблица 6

Вредные химические вещества, получившие наибольшее распространение в природных водах на территории РФ

№ варианта	Загрязнитель	НТД для проработки
1	Мышьяк (As, суммарно)	«Инверсионно - вольтамперометрическое измерение концентрации мышьяка в питьевой, природной и сточной воде без применения инертного газа» Методические указания МУК 4.1.1510-03
2	Хлориды (Cl^-)	«Определение массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) методом ионной хроматографии» Методика выполнения измерений РД 52.18.572-96
3	Хлориды (Cl^-)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2:4.111-97
4	Фториды (F^-)	Измерение массовой концентрации фторида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания МУК 4.1.1261-03
5	Медь (Cu, суммарно)	Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания МУК 4.1.1258-03
6	Медь (Cu, суммарно)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. ПНД Ф 14.1:2:4.48-96

№ варианта	Загрязнитель	НТД для проработки
7	Медь (Cu, суммарно)	Методы контроля. Химические факторы. Определение концентрации меди в питьевой и пресной воде хемилюминесцентным методом. Методические указания. МУК 4.1.968-00
8	Марганец (Mn, суммарно)	Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов марганца в воде. Методические указания МУК 4.1.1516-03
9	Марганец (Mn, суммарно)	Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
10	Марганец (Mn, суммарно)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06
11	Алюминий (Al ³⁺)	Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации алюминия флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания МУК 4.1.1255-03
12	Алюминий (Al ³⁺)	Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, очищенных сточных и питьевых вод фотометрическим методом с алюминоном. ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000
13	Свинец (Pb, суммарно)	Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98
14	Свинец (Pb, суммарно)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06
15	Цинк (Zn ²⁺)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06

№ варианта	Загрязнитель	НТД для проработки
16	Бериллий (Be^{2+})	Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98
17	Молибден (Mo, суммарно)	Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98
18	Бор (В, суммарно)	Измерение массовой концентрации бора флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания МУК 4.1.1257-03
19	Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	Методика измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в питьевых, природных и сточных водах методом ик-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. ПНД Ф 14.1:2:4.256-09 (ФР.1.31.2010.07434)
20	Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. Методические указания МУК 4.1.1264-03
21	Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, поверхностных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом. ПНД Ф 14.1:2:4.15-95
22	Стронций (Sr^{2+})	Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с пламенной атомизацией. ПНД Ф 14.1:2:4.138-98
23	Селен (Se, суммарно)	Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98

Лабораторная работа №8. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды

Цель работы: на практике познакомиться с методикой определения микробиологических и паразитологических показателей безопасности воды, применяющейся на пищевых предприятиях.

Теоретические сведения

Эпидемиологическая безопасность пищевых продуктов как животного, так и растительного происхождения определяется, прежде всего, по микробиологическим показателям. Содержание в пищевых продуктах белков, углеводов, витаминов и других питательных веществ благоприятствует размножению различных микроорганизмов. Некоторые виды микроорганизмов вызывают ухудшение качества и снижают стойкость продуктов при хранении. Однако наиболее существенна другая опасность - нанесение ущерба здоровью человека.

Наличие в пищевых продуктах некоторых микроорганизмов или их метаболитов может вызвать заболевания человека, которые подразделяются на две общие формы: пищевые отравления и пищевые инфекции. Пищевые отравления и пищевые инфекции являются наиболее серьезными и часто встречаемыми опасностями, связанными с питанием.

К пищевым инфекциям относятся заболевания, при которых пищевой продукт является лишь передатчиком патогенных микроорганизмов; в продукте они обычно не размножаются, но могут долго сохраняться. Пищевые инфекции вызывают вирусы, энтеропатогенные кишечные палочки, энтерококки, патогенные галофилы и т.д. К пищевым инфекциям относятся: дизентерия, вызываемая бактериями рода шигелла (*Shigella*); брюшной тиф и паратиф, вызываемые бактериями рода сальмонелла (*Salmonella typhi* и *Salmonella paratyphi* A,B,C); бруцеллез, возбудитель - бактерии рода бруцелла (*Brucella*). На территории России циркулируют туберкулез, возбудитель - микобактерии туберкулеза (*Mycobacterium tuberculosis*) и сибирская язва, возбудитель - бактерии семейства бацилл (*Bacillaceae anthracis*).

Пищевые отравления (пищевые интоксикации) - это заболевания различной природы, возникающие при употреблении пищи, содержащей болезнетворные микроорганизмы, развивающиеся в продуктах. Пищевые интоксикации (токсикозы) могут возникать и при отсутствии в пище клеток микробов, но при наличии микробных токсинов. Токсикозы по своей природе бывают бактериальные и грибные. Примерами пищевой интоксикации являются стафилококковое отравление, ботулизм и септическая ангина.

Загрязнение продуктов питания микроорганизмами происходит в процессе их переработки и транспортировки. Источниками микроорганизмов могут быть оборудование, обслуживающий персонал, вспомогательные материалы, воздух, а также вода.

Качество питьевой воды, используемой на пищевых предприятиях, служит основой эпидемической безопасности и здоровья населения. Доброкачественная вода является показателем высокого санитарного благополучия и жизненного уровня населения. Безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении определяется её соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, представленным в Санитарно-эпидемиологических правилах и нормативах СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

Выполнение лабораторной работы предусмотрено на базе микробиологической лаборатории, оснащенной необходимым оборудованием, расходными материалами, реактивами и питательными средами согласно требованиям «МУК 4.2.1018-01. 4.2. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический

анализ питьевой воды. Методические указания» [10, стр. 3]. К выполнению работы допускаются студенты только при наличии спецодежды (белого халата) и после прослушивания инструктажа по технике безопасности. Перед началом работы студентам необходимо повторить теоретический материал и практические навыки, полученные ими при изучении таких дисциплин, как «Микробиология», «Специальная микробиология».

Таблица 7

Нормативы безопасности питьевой воды по микробиологическим и паразитологическим показателям

Показатели	Единицы измерения	Нормативы
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл (1)	Отсутствие
Общие колиформные бактерии (2)	Число бактерий в 100 мл (1)	Отсутствие
Общее микробное число (2)	Число образующих колонии бактерий в 1 мл	Не более 50
Колифаги (3)	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостридий (4)	Число спор в 20 мл	Отсутствие
Цисты лямблий (3)	Число цист в 50 л	Отсутствие

Примечания:

(1) При определении проводится трехкратное исследование по 100 мл отобранной пробы воды.

(2) Превышение норматива не допускается в 95% проб, отбираемых в точках водоразбора наружной и внутренней водопроводной сети в течение 12 месяцев, при количестве исследуемых проб не менее 100 за год.

(3) Определение проводится только в системах водоснабжения из поверхностных источников перед подачей воды в распределительную сеть.

(4) Определение проводится при оценке эффективности технологии обработки воды.

Перед посевом пробу тщательно перемешивают и фламбируют горячим тампоном край емкости. Используемые пробирки и чашки маркируют.

Перед каждым отбором новой порции воды для анализа пробу перемешивают стерильной пипеткой.

8.1 Определение общего числа микроорганизмов, образующих колонии на питательном агаре

Сущность метода

Метод определяет в питьевой воде количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ, или общее микробное число - ОМЧ), способных образовывать колонии на питательном агаре при температуре 37 °С в течение 24 ч, видимые с увеличением в 2 раза. Предполагается, что чем больше объект загрязнен органическими веществами, тем выше КМАФАнМ.

Определение КМАФАнМ широко используется для санитарной оценки воды и почвы, хотя при этом значительное количество почвенных и водных микроорганизмов не учитывается (выпадают из учета анаэробы, грибы, серные, азотфиксирующие,

нитрифицирующие и другие бактерии). При необходимости для учета этих микроорганизмов используют соответствующие питательные среды. Общее количество микроорганизмов также можно определить путем прямого подсчета под микроскопом или с помощью специальных электронных счетчиков.

Выполнение анализа

Из каждой пробы делают посев не менее двух объемов по 1 мл.

После тщательного перемешивания пробы воды вносят по 1 мл в стерильные чашки Петри, слегка приоткрывая крышки. После внесения воды в каждую чашку вливают 8 - 12 мл (на чашку диаметром 90 - 100 мм) расплавленного и остуженного до 45 - 49 °С питательного агара после фламбирования края посуды, в которой он содержится. Затем быстро смешивают содержимое чашек, равномерно распределяя по всему дну, избегая образования пузырьков воздуха, попадания агара на края и крышку чашки. Эту процедуру производят на горизонтальной поверхности, где чашки оставляют до застывания агара.

Расплавленный агар на период проведения анализа помещают в водяную баню или термостат, поддерживающие температуру 45 - 49 °С.

После застывания агара чашки с посевами помещают в термостат вверх дном и инкубируют при температуре 37 +/- 1 °С в течение 24 +/- 2 ч.

Обработка результатов

Подсчитывают все выросшие на чашке колонии, наблюдаемые при увеличении в 2 раза. Учитывают только те чашки, на которых выросло не более 300 изолированных колоний.

Количество колоний на обеих чашках суммируют и делят на два. Результат выражают числом колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл исследуемой пробы воды.

Если на одной из 2 чашек подсчет невозможен, результат выдают на основании учета колоний на одной чашке. Если на двух чашках имеет место рост расплывчатых колоний, не распространяющийся на всю поверхность чашки, или выросло более 300 колоний и анализ нельзя повторить, подсчитывают сектор чашки с последующим пересчетом на всю поверхность. В этих случаях в протоколе отмечают "число КОЕ/мл - ориентировочно".

Если подсчет колоний на чашках невозможен, то в протоколе отмечают "сплошной рост".

8.2. Определение общих и термотолерантных колиформных бактерий методом мембранной фильтрации

Сущность метода

Общие колиформные бактерии (ОКБ) - грамотрицательные, оксидазоотрицательные, не образующие спор палочки, способные расти на дифференциальных лактозных средах, ферментирующие лактозу до кислоты, альдегида и газа при температуре 37 +/- 1 °С в течение 24 - 48 ч.

К ОКБ относятся и представители облигатной микрофлоры организма человека и теплокровных животных, обитающих в кишечнике или воздушно-дыхательных путях – так называемые санитарно-показательные микроорганизмы (СПМ). Определение СПМ – специфический метод санитарной микробиологии. В качестве СПМ могут выступать не все представители нормальной микрофлоры человека и животных, а лишь те, которые удовлетворяют определенным требованиям.

К СПМ относятся представители разных систематических групп бактерий. Наиболее важными СПМ во всем мире считаются бактерии группы кишечной палочки (БГКП). Под этим общим понятием объединяют бактерии семейства *Enterbacteriaceae* родов *Escherichia*,

Citrobacter, Enterobacter, Klebsiella. Эти бактерии выделяются в окружающую среду только с фекалиями человека и теплокровных животных.

Выбор кишечной палочки в качестве санитарно-показательного микроорганизма обусловлен:

- 1) постоянным присутствием её в выделениях человека и теплокровных животных;
- 2) неспособностью активно размножаться во внешней среде;
- 3) способностью выживать во внешней среде несколько больше, чем патогенные микроорганизмы;
- 4) растет на питательных средах независимо от влияния других присутствующих микроорганизмов;
- 5) не имеет иного природного резервуара, кроме организма человека или животного;
- 6) не имеет во внешней среде «двойников» или аналогов, поэтому исключена путаница;
- 7) не изменяет сколько-нибудь значительно свои биологические свойства в окружающей среде;
- 8) может быть обнаружена и идентифицирована современными, простыми и легкодоступными методами;
- 9) встречается в организме хозяина и во внешней среде в значительно больших количествах по сравнению с соответствующими патогенными микроорганизмами.

Термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ) входят в число общих колиформных бактерий, обладают всеми их признаками и, кроме того, способны ферментировать лактозу до кислоты, альдегида и газа при температуре $44 \pm 0,5$ °C в течение 24 ч.

Метод основан на фильтрации установленного объема воды через фильтрующие материалы, выращивании посевов на дифференциальной питательной среде с лактозой и последующей идентификации колоний по культуральным и биохимическим свойствам.

Выполнение анализа

При исследовании питьевой воды анализируют 3 объема по 100 мл.

При получении стабильных отрицательных результатов допустима фильтрация 300 мл воды через один фильтр.

При фильтрации воды неизвестного качества целесообразно увеличение количества фильтруемых объемов для получения изолированных колоний на фильтре (например, 10, 40, 100, 150 мл воды).

Отмеренный объем воды фильтруют. Фильтры помещают на среду Эндо. Чашки с фильтрами ставят в термостат дном вверх и инкубируют посевы при температуре 37 ± 1 °C в течение 24 ± 2 ч.

Если на фильтрах нет роста или выросли колонии пленчатые, губчатые, плесневые, прозрачные, расплывчатые, выдают отрицательный ответ: отсутствие ОКБ и ТКБ в 100 мл исследуемой воды. Анализ заканчивают через 24 ч.

Если на фильтрах обнаружен рост изолированных типичных лактозоположительных колоний: темно-красных, красных с металлическим блеском или без него или других подобного типа колоний с отпечатком на обратной стороне фильтра, подсчитывают число колоний каждого типа отдельно и приступают к подтверждению их принадлежности к ОКБ и ТКБ.

Для подтверждения наличия ОКБ исследуют:

- все колонии, если на фильтрах выросло менее 5 колоний;

- не менее 3 - 4 колоний каждого типа.

Для подтверждения наличия ТКБ исследуют все типичные колонии, но не более 10. Каждую выбранную изолированную колонию исследуют на:

- наличие оксидазной активности;
- принадлежность к Граму (микроскопия окрашенного по Граму препарата или постановка теста Греггера);
- ферментацию лактозы до кислоты и газа.

8.2.1 Постановка оксидазного теста

Полоску фильтровальной бумаги помещают в чистую чашку Петри и смачивают 2 - 3 каплями реактива для оксидазного теста. Готовые бумажные системы смачивают дистиллированной водой. Часть изолированной колонии стеклянной палочкой или платиновой петлей (металлическая петля из нихрома может дать ложноположительную реакцию) наносят штрихом на подготовленную фильтровальную бумагу. Реакция считается положительной, если в течение 1 мин. появляется фиолетово - коричневое (вариант реактива для оксидазного теста 1, [10, с.8]) или синее (вариант реактива для оксидазного теста 2 и СИБ-оксидаза[10, с.8]) окрашивание штриха. При отрицательной реакции цвет в месте нанесения культуры не меняется. При положительном результате эту колонию из дальнейшего исследования исключают.

Если при исследовании колоний, окрашенных в темно-красный цвет, получают недостаточно четкий результат, необходимо пересеять культуру со среды Эндо на питательный агар. После инкубации тест повторяют.

8.2.2. Определение принадлежности к Граму

Из оксидазоотрицательной колонии делается мазок, окрашивается по Граму и микроскопируется.

На обезжиренное спиртом предметное стекло наносят петлей 1 каплю дистиллированной воды, вносят небольшое количество культуры из анализируемой колонии и распределяют по поверхности стекла. Мазок высушивают при комнатной температуре и фиксируют трехкратным проведением через пламя горелки. На препарат накладывают полоску фильтровальной бумаги и на нее наливают карболовый раствор генциана фиолетового на 0,5 - 1 мин., снимают бумагу, наливают раствор Люголя на 0,5 - 1 мин., сливают раствор Люголя и стекло промывают в этиловом спирте в течение 0,5 - 1 мин., пока не перестанет отходить краситель. Затем стекло тщательно промывают водой и докрашивают в течение 1 - 2 мин. фуксином Циля, разведенным 1:10 дистиллированной водой. После промывания и просушивания препарата мазок микроскопируют.

Приготовление реактивов для окраски по Граму изложено в [10, п. 5.9.].

Грамотрицательные микроорганизмы имеют розовую окраску, грамположительные окрашиваются в синий цвет. Колиформные бактерии являются грамотрицательными палочками.

Окраска по Граму может быть заменена тестом Греггера, не требующим использования оптики.

Тест Греггера: в капле 3%-ного водного раствора КОН на предметном стекле эмульгируют бактериальную массу, взятую с плотной среды. После нескольких секунд перемешивания петлей взвесь ослизняется и за петлей тянутся слизистые нити, что указывает на принадлежность испытуемой культуры или колонии к грамотрицательному виду. У грамположительных бактерий слизистые нити не образуются - реакция отрицательная.

8.2.3. Определение ферментации лактозы

Оставшуюся часть оксидазоотрицательной грамотрицательной изолированной колонии засевают параллельно в две пробирки с лактозной средой:

- для подтверждения наличия ОКБ посев инкубируют при температуре 37 +/- 1 °С в течение 48 ч;

- для подтверждения наличия ТКБ посев осуществляют в среду, предварительно прогретую до температуры 43 - 44 °С, и инкубируют при температуре 44 +/- 0,5 °С в течение 24 ч.

Первичный учет образования кислоты и газа на подтверждающих полужидких средах и СИБ возможен через 4 - 6 ч. При обнаружении кислоты и газа дают положительный ответ. При отсутствии кислоты и газа или при наличии только кислоты пробирки с посевами для окончательного учета ТКБ оставляют до 24 ч. Пробирки с посевами для подтверждения наличия ОКБ после просмотра через 24 ч и получения отрицательного результата оставляют для окончательного учета до 48 ч.

Если колония, подлежащая исследованию, незначительных размеров, ее пересевают на скошенный питательный агар и после инкубации в течение 18 - 24 ч выполняют все необходимые подтверждающие тесты.

8.2.4 Постановка подтверждающих тестов при наложении колоний или сплошном росте

Если на части или на всей поверхности фильтра наблюдается наложение колоний или сплошной рост, выполняют оксидазный тест. Фильтрующий материал помещают на кружок фильтровальной бумаги большего диаметра, чем фильтр, обильно смоченный реактивом, или на диск СИБ-оксидаза, смоченный дистиллированной водой. При появлении первых признаков реакции, но не более чем через 5 мин., фильтрующий материал переносят обратно на среду Эндо. После четкого проявления реакции определяют результат. При появлении фиолетово-коричневого или синего окрашивания (в зависимости от примененного реактива) оксидазный тест считают положительным.

Если на фильтрах все колонии оксидазоположительные, они не учитываются, и выдают ответ об отсутствии ОКБ и ТКБ и завершают анализ.

При отрицательной оксидазной реакции проводят рассев до получения изолированных колоний и подтверждают их принадлежность к ОКБ и ТКБ по п. п. 8.2.2 - 8.2.3. (анализ качественный).

Обработка результатов

Грамотрицательные колонии учитываются как ОКБ при отрицательном оксидазном тесте и ферментации лактозы при температуре 37 °С с образованием кислоты и газа.

Грамотрицательные колонии учитываются как ТКБ при отрицательном оксидазном тесте и ферментации лактозы при температуре 44 °С с образованием кислоты и газа.

При отсутствии общих и термотолерантных колиформных бактерий на всех фильтрах результат записывают "не обнаружено КОЕ ОКБ в 100 мл" и "не обнаружено КОЕ ТКБ в 100 мл".

В случае идентификации всех выросших подозрительных колоний число колониеобразующих единиц ОКБ и ТКБ подсчитывают на всех фильтрах и выражают результат анализа КОЕ в 100 мл воды. Вычисление проводят по формуле (15):

$$X = \frac{a \cdot 100}{V} \quad (15)$$

где X - число колоний в 100 мл;

V - объем воды, профильтрованный через фильтры, на которых велся учет, мл;

a - число подсчитанных на этих фильтрах колоний в сумме.

Если при выборочной проверке колоний одного типа получены неодинаковые результаты, то вычисляют числа ОКБ или ТКБ среди колоний этого типа по формуле (16):

$$X = \frac{a \cdot c}{b} \quad (16)$$

где X - число подтвержденных бактерий одного типа;

a - общее число колоний этого типа;

b - число проверенных из них;

c - число колоний с положительным результатом.

Полученные результаты учета по каждому типу колоний суммируют и далее подсчитывают по формулам (15) или (16). Окончательный результат выдают в таком виде: количество КОЕ ОКБ в 100 мл, из них количество КОЕ ТКБ в 100 мл.

Ориентировочный результат может быть выдан при обнаружении типичных колиформных колоний на среде Эндо, образованных грамотрицательными оксидазоотрицательными бактериями. Окончательный ответ подтверждается по результатам ферментации лактозы.

При наложении колоний или сплошном росте на всех фильтрах в случае подтверждения принадлежности к ОКБ и ТКБ выдается качественный результат "обнаружено ОКБ в 100 мл". Если все колонии на фильтре оксидазоположительные или не подтвердилась их принадлежность к ОКБ и ТКБ, анализ завершается, в протоколе отмечают "зарост фильтров". В обоих случаях анализ повторяют.

8.3. Определение общих и термотолерантных колиформных бактерий титрационным методом

Сущность метода

Метод основан на накоплении бактерий после посева установленного объема воды в жидкую питательную среду с последующим пересевом на дифференциальную плотную питательную среду с лактозой и идентификации колоний по культуральным и биохимическим тестам.

Выполнение анализа

При исследовании питьевой воды качественным методом (например, текущий санэпиднадзор, производственный контроль на пищевом предприятии) засевают 3 объема по 100 мл.

При исследованиях воды с целью количественного определения ОКБ и ТКБ при повторном анализе производят посев: 3 объемов по 100 мл, 3 объемов по 10 мл, 3 объемов по 1 мл.

Каждый объем исследуемой воды засевают в лактозо-пептонную среду. Посев 100 мл и 10 мл воды производят в 10 и 1 мл концентрированной лактозо-пептонной среды, посев 1 мл пробы проводят в 10 мл среды обычной концентрации.

Посевы инкубируют при 37 +/- 1 °C в течение 48 ч. Не ранее 24 ч инкубации проводят предварительную оценку посевов. Из емкостей, где отмечено наличие роста (помутнение) и

образование газа, производят высев бактериологической петлей на сектора среды Эндо для получения изолированных колоний.

Емкости без наличия роста и образования газа оставляют в термостате и окончательно просматривают через 48 ч. Посевы без признаков роста считают отрицательными, и дальнейшему исследованию они не подлежат. Из емкостей, где отмечено помутнение и образование газа или только помутнение, делают высев на сектора среды Эндо.

Посевы на среде Эндо инкубируют при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 18 - 20 ч.

При образовании помутнения и газа в среде накопления и росте на среде Эндо колоний, типичных для лактозоположительных бактерий: темно-красных или красных, с металлическим блеском или без него, выпуклых с красным центром и отпечатком на питательной среде, дают положительный ответ на присутствие общих колиформных бактерий в данном объеме пробы.

Наличие ОКБ требуется подтвердить:

- если в среде накопления отмечено только помутнение;
- если принадлежность к лактозоположительным колониям вызывает сомнение у исследователя.

В этих случаях:

- проверяют наличие отпечатка на среде Эндо после снятия петлей подозрительной колонии;
- выполняют оксидазный тест по п. 8.2.1;
- подтверждают принадлежность к Граму по п. 8.2.2;
- подтверждают способность к газообразованию при посеве изолированных 1 - 2 колоний каждого типа с каждого сектора на среду с лактозой по с последующей инкубацией посевов при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 - 48 ч.

При отсутствии изолированных колоний проводят рассев на среду Эндо общепринятыми бактериологическими методами.

Отрицательный ответ дают, если:

- в среде накопления нет признаков роста;
- на секторах среды Эндо нет роста;
- на секторах среды Эндо выросли не характерные для колиформных бактерий колонии (прозрачные с неровными краями, расплывчатые и т.п.);
- все колонии оказались оксидазоположительными;
- все колонии оказались грамположительными;
- если в подтверждающем тесте на среде с углеводом не отмечено газообразования.

Для определения термотолерантных колиформных бактерий работают с секторами среды Эндо, где выросли типичные лактозоположительные колонии. Делают посев 2 - 3 изолированных колоний каждого типа с каждого сектора в пробирки с любой из лактозных сред.

Среду перед посевом нагревают на водяной бане или в термостате до 44°C . Немедленно после посева пробирки помещают в термостат и инкубируют при температуре $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Допускается просмотр посевов через 4 - 6 ч.

При образовании газа в среде накопления, росте на среде Эндо лактозоположительных бактерий и выявлении способности этих бактерий ферментировать лактозу до кислоты и газа в течение 24 ч при температуре 44°C дают положительный ответ на наличие в этом объеме пробы воды ТКБ. Во всех остальных случаях дают отрицательный ответ.

Допустимо выполнения ускоренного варианта анализа на присутствие ТКБ. Для этого производят высев 1 мл из объемов среды накопления, где отмечено помутнение и газообразование, в пробирке с лактозо-пептонной средой с поплавком, прогретой

предварительно до температуры 44 °С. Посевы выдерживают в термостате при температуре 44 +/- 0,5 °С в течение 24 ч. При обнаружении кислоты и газа дают положительный ответ.

Обработка результатов

При исследовании 3 объемов по 100 мл результаты оцениваются качественно, и при обнаружении ОКБ и ТКБ хотя бы в одном из 3 объемов делается запись в протоколе "обнаружены в 100 мл".

При отрицательном ответе на наличие ОКБ и ТКБ во всех исследованных объемах выдают заключение в протоколе "не обнаружены в 100 мл".

8.4. Определение спор сульфитредуцирующих клостридий

Сущность метода

Сульфитредуцирующие клостридии (*Clostridium perfringens*) - спорообразующие анаэробные палочковидные микроорганизмы, редуцирующие сульфит натрия на железосульфитном агаре при температуре 44 +/- 1 °С в течение 16 - 18 ч. Широко распространены в окружающей среде, часто обнаруживаются в кишечнике человека, многих домашних и диких животных. Бактерии выделяют из почвы и водоисточников. Обнаружение *Clostridium perfringens* свидетельствует о некогда имевшем место фекальном загрязнении. Споры термоустойчивы и сохраняют жизнеспособность при обычном приготовлении пищи. Некоторые штаммы выдерживают кипячение (100°С) в течение 1 часа. Большинство случаев бактериального отравления связаны с нарушением температурного режима при приготовлении пищи. Размножение бактерий при хранении готовых продуктов может создавать угрозу пищевого отравления.

Метод основан на выращивании посевов в железосульфитном агаре в условиях, приближенных к анаэробным, и подсчете числа черных колоний.

Подготовка к испытанию

Пробу воды 20 мл прогревают на водяной бане в пробирках при температуре 75 +/- 5 °С в течение 15 мин. для исключения вегетативных форм. При исследовании хлорированной воды прогревание пробы можно не производить.

Из каждой пробы питьевой воды делают посев или фильтруют 20 мл. При необходимости подбирают объемы с таким расчетом, чтобы в посевах (на фильтрах) выросло не более 10 - 15 колоний. При этом ориентируются на результаты предыдущих исследований.

Выполнение анализа

8.4.1 Определение методом фильтрования в пробирках

Перед посевом пробирки с железосульфитным агаром расплавляют на водяной бане (не кипятить!). В течение посева поддерживают среду нагретой до 70 - 80 °С в водяной бане.

После фильтрования установленного объема воды фильтрующий материал фламбированным пинцетом берут за два противоположных края и согнутый в виде трубочки помещают в пробирку с горячим агаром. Сторона фильтра с осевшими бактериями обращена внутрь. При этом фильтр распрямляется и располагается по стенке пробирки.

Сразу же после посева пробирку с агаром и фильтром для создания анаэробных условий быстро охлаждают, помещая в емкость с холодной водой. Культивируют посевы при 44 +/- 1 °С в течение 16 - 18 ч.

8.4.2 Определение методом фильтрования в чашках Петри

Чашки Петри диаметром 55 - 60 мм заливают тонким слоем железосульфитного агара. После фильтрации фильтр поместить фильтрующей поверхностью вниз на застывшую питательную среду так, чтобы под фильтром не было пузырьков воздуха. Затем заливают

расплавленным железосульфитным агаром до верхнего края чашки, чтобы крышка плотно прилегала к среде для создания анаэробных условий. Культивируют посеvy при 44 +/- 1 °C в течение 16 - 18 ч.

8.4.3 Определение прямым посевом

Железосульфитный агар во флаконах и пробу воды подготавливают к испытанию, как это описано выше.

В стерильные пробирки вносят:

- по 10 мл в 2 пробирки (объемом не менее 30 мл) или
- по 5 мл в 4 пробирки (объемом по 15 мл).

Посевы заливают горячим железосульфитным агаром в количестве, превышающем объем воды в 2 раза. Среду заливать по стенке пробирки, избегая образования пузырьков воздуха. После этого пробирку быстро охлаждают, помещая ее в емкость с холодной водой для создания анаэробных условий. Посевы инкубируют при 44 +/- 1 °C в течение 16 - 18 ч.

Обработка результатов

Количественному учету подлежат только те посевы, где получены изолированные колонии. Подсчитывают черные колонии, выросшие как на фильтрах, так и в толще питательной среды.

Результат анализа выражают числом колониеобразующих единиц (КОЕ) спор сульфитредуцирующих клостридий в 20 мл воды.

При отсутствии роста черных колоний на всех фильтрах дают ответ "не обнаружено в 20 мл воды".

При невозможности учета колоний из-за сливного роста результат оценивается как качественный, в протоколе отмечают "обнаружено в 20 мл". При необходимости получения количественного результата анализ повторяют.

По завершении исследований студенты (пользуясь данными из таблицы 7) делают самостоятельный вывод о пригодности исследованной воды для применения на предприятиях пищевой промышленности и общественного питания.

Вопросы для контроля

1. От каких факторов зависит обсемененность воды микроорганизмами?
2. Какие показатели определяют при оценке санитарного состояния воды?
3. Как осуществляется забор проб для бактериологического анализа воды?
4. Как проводится окрашивание по Граму и от чего зависит цвет бактерий?
5. Какие среды используют для санитарной оценки воды?
6. Правила микроскопирования.
7. Какие методы используются для очистки питьевой воды от микроорганизмов?
8. Объясните значение термина КМАФАнМ.
9. Расскажите порядок действий при определении общего числа микроорганизмов.
10. Методика определения общих и термотолерантных колиформных бактерий методом мембранной фильтрации.
11. Чем обусловлен выбор кишечной палочки в качестве санитарно-показательного микроорганизма?
12. Методика определения общих и термотолерантных колиформных бактерий титрационным методом.
13. Методика определения спор сульфитредуцирующих клостридий.

Список использованных источников

1. Никифорова, Т.Е. Биологическая безопасность продуктов питания [Текст]: учеб. пособие / Т.Е. Никифорова; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2009. - 179 с. ISBN 978-5-9616-0302-4
2. Донченко, Л.В. Безопасность пищевой продукции [Текст] : учебник / Л.В. Донченко, В.Д. Надыкта. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. ДеЛи принт, 2005. – 538с. : ил., табл.
3. Позняковский, В.М. Безопасность продовольственных товаров (с основами нутрициологии) [Электронный ресурс] : Учебник / В.М. Позняковский. - М.: НИЦ Инфра-М, 2012. - 271 с. – режим доступа : <http://znanium.com/bookread.php?book=227413> – Загл. с экрана. - ISBN 978-5-16-005308-0
4. Технический регламент Таможенного совета ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» [Электронный документ] : официальный сайт Комиссии Таможенного союза <http://www.tsouz.ru/>
5. Федеральный закон от 30.03.1999 N 52-ФЗ (ред. от 29.12.2014) "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения" [текст] : «Собрание законодательства РФ», 05.04.1999, N 14, ст. 1650
6. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» [текст] : «Российская газета», N 223, 14.11.2001
7. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» [текст] : «Российская газета», N 244, 28.12.2002
8. «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. ГОСТ Р 51232-98» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
9. «Методы санитарно-паразитологического анализа воды. Методические указания. МУК 4.2.2314-08» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
10. «МУК 4.2.1018-01. 4.2. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
11. Зайцева, Т.Н. Санитарно-бактериологическое исследование воды [Текст] : МУк / Т.Н. Зайцева, Н.И. Барышникова, И.А. Варламова; ГОУ ВПО «МГТУ» - Магнитогорск, 2009. – 16 с.
12. «ПНД Ф 14.1:2:4.3-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
13. «ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
14. «ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и

- сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
15. «ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
16. «ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Количественный химический анализ вод. Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
17. «ПНД Ф 14.1:2:4.259-10. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>
18. «ГОСТ 31868-2012. Межгосударственный стандарт. Вода. Методы определения цветности» [Электронный документ] : сайт системы Консультант Плюс <http://www.consultant.ru/>

Учебное текстовое электронное издание

Белевская Ирина Валерьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Лабораторный практикум

0,61 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2015 год

ФГБОУ ВПО «МГТУ»

Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»

Кафедра стандартизации, сертификации и технологии продуктов питания

Центр электронных образовательных ресурсов и

дистанционных образовательных технологий

e-mail: ceor_dot@mail.ru