

Potrivit **OG nr. 39/1998** privind activitatea de standardizare națională în România, aprobată prin **Legea nr. 355/2002**, ASRO beneficiază de protecția drepturilor de autor asupra standardelor naționale în condițiile Legii privind drepturile de autor și drepturile conexe. Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a standardelor naționale sau a conținutului publicațiilor organismului național de standardizare prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare) este interzisă, dacă nu există, în prealabil, acordul ASRO.

Reproducerea parțială sau totală a standardelor române în prezentul manual s-a făcut cu acordul ASRO.

Informații detaliate referitoare **la standardele române** se pot obține consultând Catalogul Standardelor Române pe CD, cât și publicațiile ASRO: revista „Standardizarea”, „Buletinul standardizării” și „Catalogul Standardelor Române”.

Procurarea standardelor române a publicațiilor și CD-urilor ASRO se poate face la:

ASRO – Centrul de informare – str. Mendeleev 21 – 25, sect. 1, București, tel: 212.77.25, fax: 210.25.14 sau

Centrele Zonale de Informare în domeniul standardizării din:

- **Timișoara – Camera de Comerț Industrie și Agricultură**, Str. Simion Bărnuțiu nr. 62, et. II, 1900, Tel/Fax: 0256/19.71.36; 0256/19.32.51, Persoană de contact: d-na Cristina Mone;
- **Iași – CENTRAL**, str. Ștefan cel Mare și Sfânt, nr. 47 – 49, 6000, Tel. 0232/21.98.73, Fax: 0232/21.10.12, Persoană de contact: d-na Dana Gafițeanu;
- **Brașov – Euro Info Centre**, str. Mihail Kogălniceanu, nr. 20, Tel/Fax: 0268/47.41.70, 0268/47.73.33, Persoană de contact: d-na Marinela Manea.

Librăria Editurii Tehnice – Str. Oteteleșeanu, nr. 1, sector 1, București, tel. 315.39.52.

INTRODUCERE

Lucrarea intitulată Chimia Sanitară a Mediului (Analiza Apelor) apare ca o necesitate impusă de buna desfășurare a laboratoarelor de Chimie Sanitară din cadrul Facultăților de Farmacie.

Autorii au urmărit prezentarea principalelor metode de analiză a constituenților normali și anormali prezenți în apă.

Pentru o desfășurare corectă a analizelor efectuate de studenții farmaciști s-au studiat atât STAS – urile în vigoare, cât și STAS – urile mai vechi. Dintre acestea au fost selectate pentru prezentare acelea care se pot efectua cu ușurință în condițiile actuale impuse de dotarea laboratoarelor acestor facultăți.

Lucrarea se dorește a avea rolul util de manual de lucrări practice, manual pe care studenții pot să-l utilizeze cu toată încrederea atât acum, cât și mai târziu, în activitățile în care vor fi angrenați.

Pentru ca facilitățile de utilizare să fie complete, la finalul manualului sunt prezentate și valorile normale ale parametrilor și constituenților urmăriți pentru apă.

Manualul de lucrări practice cuprinde următoarele standarde române în vigoare la data de 15. 10. 2003: STAS 6323 – 88, SR ISO 7887, STAS 6324 – 61, SR ISO 10523, STAS 6536-87, SR ISO 6060, STAS 6560 – 82, SR ISO 3638 – 76, STAS 6364 – 78, STAS 3049 – 88, STAS 3069 – 87, STAS 3048/1 – 77, STAS 6328 – 85, STAS 3265 – 86, STAS 6363 – 76, STAS 3662 – 90, STAS 6674 – 77, STAS 3026 – 76, SR ISO 6332, STAS 6326 – 90, STAS 3264 – 81, STAS 11184 – 78, STAS 3224/69, STAS 6362 – 61, STAS 3002 – 85, SR 7587, STAS 10266 – 75, STAS 12997 – 91, STAS 12650 – 88, STAS 7576 – 66, SR 7877 – 2.

În final, rugăm pe toți cei care sesizează eventuale erori să ne transmită observațiile lor prin fax: 0251.523.929, sau prin e-mail: liviu_chirigiu@yahoo.com. Vă mulțumim anticipat.

Autorii

1. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO - CHIMICE ALE APEI

1.1. DETERMINAREA TURBIDITĂȚII^(1, 2)

Prin turbiditate se înțelege efectul optic de împrăștiere a unui flux luminos la trecerea lui printr-un mediu cu particule în suspensie.

Turbiditatea apei se datorează prezenței în suspensie a materiilor organice și anorganice fin divizate.

Turbiditatea apei se exprimă în:

- Grade de turbiditate sau miligrame de bioxid de siliciu la un litru de apă. Un grad de turbiditate reprezintă dispersia razei incidente la trecerea ei printr-o suspensie ce conține un miligram de bioxid de siliciu într-un litru de apă. Un grad de turbiditate corespunde la 1 mg SiO₂/L.
- Unități de turbiditate de formazină (U.T.F.). O unitate de turbiditate de formazină reprezintă dispersia razei incidente la trecerea acesteia printr-o suspensie de formazină ce conține 0,5 mg formazină/L. Un grad de turbiditate corespunde la 1 UTF.

Luarea probelor de apă se efectuează în sticle cu capacitatea de 100 mL, cu dop șlefuit, fără a lăsa spațiu liber între dop și suprafața apei.

Determinarea turbidității se efectuează, pe cât posibil, în ziua luării probei; în caz contrar proba se conservă maximum 24 h la întuneric și la temperatura de + 4°C.

METODA CU ETALON SUSPENSIE DE CAOLIN

Principiul metodei

Turbiditatea apei se determină prin măsurarea intensității unui flux luminos difuzat la trecerea lui prin proba de apă (variante I), sau prin măsurarea atenuării intensității unui flux luminos incident la trecerea lui prin proba de apă (variante II); în ambele cazuri, cu valoarea obținută se citește turbiditatea pe o curbă de etalonare trasată pe bază de etalon suspensie de caolin, care are înscrise pe ordonată absorbanțele, iar pe abscisă gradele de turbiditate corespunzătoare.

Aparatură, materiale, reactivi

- Spectrofotometru cu accesorii pentru determinarea turbidității prin nefelometrie (variante I) sau prin turbidimetrie (variante II);
- Baloane cotate cu capacitatea de 100 și 1000 mL;
- Capsulă de porțelan cu diametrul de 10 cm;
- Pahare cu capacitatea de 2000 mL;
- Hârtie de filtru cu porozitate mică;
- Apă distilată cu turbiditatea neglijabilă: se filtrează apa distilată prin hârtie de filtru cu porozitate mică, îndepărtând primii 50 mL. Se măsoară turbiditatea apei distilate ca atare și a celei filtrate. Dacă există diferențe între cele două măsurători, se folosește apă filtrată;
- Suspensii etalon de turbiditate:
 - a. Suspensii etalon A: se usucă la etuvă la $105 \pm 2^\circ\text{C}$ circa 25 g de caolin, se mărunțește fin în mojar de agat și apoi se trece printr-o sită cu latura ochiului de 0,1 mm. Se cântăresc 20 g din pulberea cernută, se agită puternic cu 2 L apă într-un pahar de laborator și se lasă în repaus 24 h. După aceasta, se sifonează stratul din mijloc al lichidului tulbure, fără a deranja sedimentul. Peste

sedimentul rămas se adaugă apă, circa 1 ... 1,5 L, se agită puternic, se lasă în repaus încă 24 h, apoi se sifonează stratul tulbure din mijlocul coloanei de lichid. Suspensiile sifonate se colectează într-un pahar de laborator, se agită energic și se lasă să se sedimenteze circa 3 zile. Apoi, se sifonează tot lichidul de deasupra, iar sedimentul se agită cu 1 L apă, după care se lasă în repaus. Controlul concentrației suspensiei etalon A se face astfel: se agită energic suspensia, se introduc 100 mL într-o capsulă de porțelan adusă în prealabil la masă constantă, se evaporă pe baia de apă și se usucă la $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ până la masă constantă. Diferența între masa capsulei cu suspensie, uscată la $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ și masa capsulei goale dă concentrația soluției etalon A.

- b. Suspensie etalon B, cu turbiditatea de 100 mg SiO_2/L : într-un balon cotat de 1000 mL se introduce un volum de soluție etalon A, bine omogenizat în prealabil, astfel încât prin aducerea la semn cu apă cu turbiditatea neglijabilă, să se realizeze concentrația de 100 mg SiO_2/L .

OBSERVAȚIE: Soluția etalon B se conservă prin adăugarea a 1 mL soluție saturată de clorură de mercur(II) la 999 mL soluție.

Mod de lucru

Dacă proba de apă a fost păstrată la rece, se lasă în laborator pentru a se încălzi la temperatura camerei.

În cazul în care proba de apă este colorată, se filtrează o parte din proba de apă prin hârtie de filtru cu porozitate mică, se aruncă prima porțiune, reținându-se apoi un volum suficient pentru determinare. Proba de apă de analizat pregătită astfel înlocuiește apa distilată cu turbiditate neglijabilă folosită ca probă martor la determinarea turbidității, pentru a compensa interferența produsă de culoare.

Proba ca atare sau pregătită, se omogenizează prin agitare energetică, se umple cuva aparatului și se supune imediat măsurării turbidității prin una din variantele sus amintite, conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului, înregistrându-se absorbanta soluției față de proba martor, la lungimea de undă de 500 nm sau la 420 nm.

Se citește turbiditatea probei pe curba de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare

În șapte baloane cotate de 100 mL se introduc câte 1; 2; 5; 10; 20; 40 și 60 mL suspensie etalon B bine omogenizată și se completează la semn cu apă cu turbiditate neglijabilă. Suspensiile obținute corespund la 1; 2; 5; 10; 20; 40 și 60 grade de turbiditate.

Se omogenizează suspensiile etalon și se măsoară turbiditatea.

Se trasează curba de etalonare înscriind pe ordonată absorbanțele iar pe abscisă gradele de turbiditate corespunzătoare.

Exprimarea rezultatelor

Turbiditatea se exprimă în grade de turbiditate și se citește direct pe curba de etalonare.

OBSERVAȚIE: Dacă valoarea turbidității probei depășește valoarea înscrisă pe curba de etalonare, proba se diluează cu apă cu turbiditate neglijabilă și se efectuează măsurarea turbidității și citirea pe curba de etalonare, iar valoarea obținută se înmulțește cu factorul de diluție. În cazul când proba de apă este colorată se efectuează aceeași diluție și pentru proba martor.

METODA CU ETALON SUSPENSIE DE FORMAZINĂ

Principiul metodei

Turbiditatea apei se determină prin măsurarea intensității unui flux luminos difuzat la trecerea lui prin proba de apă (varianta I), sau prin

măsurarea atenuării intensității unui flux luminos incident la trecerea lui prin proba de apă (varianta II); în ambele cazuri, cu valoarea obținută se citește turbiditatea pe curba de etalonare trasată pe bază de etalon suspensie de formazină, care are înscrise pe ordonată absorbanțele, iar pe abscisă unitățile de turbiditate de formazină corespunzătoare.

Aparatură, materiale, reactivi

- Spectrofotometru;
- Baloane cotate de 100, 200 și 500 mL;
- Hârtie de filtru cu porozitate mică;
- Apă distilată cu turbiditatea neglijabilă;
- Suspensii etalon de turbiditate:
 - a. Suspensie de formazină (A), cu turbiditate de 400 U.T.F.:
într-un balon cotat de 500 mL se dizolvă 2,5 g hexametilentetramină ($C_6H_{12}N_4$) în 25 mL apă cu turbiditate neglijabilă. Apoi se adaugă soluție de sulfat de hidrazină (0,25 g sulfat de hidrazină se dizolvă în 25 mL apă cu turbiditate neglijabilă). Amestecul se agită, se lasă în repaus 24 h la temperatura de $25 \pm 3^\circ C$, se aduce la semn cu apă cu turbiditate neglijabilă și se omogenizează. Suspensia se agită înainte de întrebuințare. Suspensia este stabilă aproximativ o lună dacă este ținută la temperatura $25 \pm 3^\circ C$ și la întuneric.
 - b. Suspensie de formazină (B), cu turbiditatea de 100 U.T.F.:
într-un balon cotat de 200 mL se introduc 50 mL suspensie de formazină (A), se aduce la semn cu apă cu turbiditate neglijabilă și se omogenizează. Suspensia se prepară săptămânal și se agită înainte de întrebuințare.

Mod de lucru

Se lucrează ca la metoda precedentă, cu diferența că turbiditatea se exprimă în unități de turbiditate de formazină (U.T.F.).

Trasarea curbei de etalonare

În șapte baloane cotate de 100 mL se introduc câte 1; 2; 5; 10; 20; 40 și 60 mL suspensie de formazină (B) și se aduc le semn cu apă cu turbiditate neglijabilă.

Suspensiile obținute corespund unor turbidități de 1; 2; 5; 10; 20; 40 și 60 U.T.F.

Se omogenizează suspensiile etalon de formazină și se măsoară turbiditatea fiecărei suspensii. Se trasează curba de etalonare înscriind pe ordonată absorbanțele, iar pe abscisă gradele de turbiditate corespunzătoare.

Exprimarea rezultatelor

Turbiditatea se exprimă în unități de turbiditate de formazină (U.T.F.) și se citește direct de pe curba de etalonare.

OBSERVAȚIE: Dacă valoarea turbidității probei depășește valoarea înscrisă pe curba de etalonare, proba se diluează cu apă cu turbiditate neglijabilă și se efectuează măsurarea turbidității și citirea pe curba de etalonare, iar valoarea obținută se înmulțește cu factorul de diluție. În cazul când proba de apă este colorată se efectuează aceeași diluție și pentru proba martor.

1.2. DETERMINAREA CULORII^(2, 3)

Culoare a apei: Proprietate optică constând în modificarea compoziției spectrului luminii vizibile transmise.

Culoare aparentă a apei: Culoare datorată substanțelor dizolvate și materiilor în suspensie; ea se determină în proba de apă brută nesupusă filtrării sau centrifugării.

Culoare reală a apei: culoare datorată numai substanțelor dizolvate; ea se determină după filtrarea probei de apă prin membrană cu porozitate de 0,45 μm .

EXAMINAREA VIZUALĂ

Aparatură

Recipiente incolore, de preferință de sticlă, curate, cu capacitate minimă de 1 L.

Prelevare și probe

Toată sticlăria care vine în contact cu proba trebuie să fie perfect curată, prin spălare cu acid clorhidric ($\text{C}_{\text{HCl}} \approx 2 \text{ mol/L}$) sau o soluție de agent de suprafață recomandată pentru uzul laboratoarelor. Se clătește apoi cu apă distilată și se lasă să se usuce.

Se prelevează în recipiente de sticlă cu capacitate de 1 L, iar determinarea culorii se face cât mai repede după prelevare. Dacă păstrarea probei este inevitabilă, ea se conservă la întuneric și la 4°C. În timpul păstrării se evită ca probele să aibă contact cu aerul datorită reacțiilor de

oxidare care s-ar putea produce și care ar antrena modificarea culorii. Trebuie evitate de asemenea variațiile de temperatură.

Mod de lucru

Se introduce proba de apă nefiltrată în recipient și se examinează intensitatea și nuanța culorii probei sub lumină difuză, pe fundal alb. Dacă proba conține materii în suspensie, este bine, pe cât posibil ca ele să fie lăsate să decanteze, înaintea examinării.

Exprimare rezultate

Se definește intensitatea culorii (incoloră, foarte slab, slab sau puternic colorată) și nuanța (de exemplu: galben, galben-brun).

DETERMINAREA CULORII REALE CU AJUTORUL INSTRUMENTELOR OPTICE

Intensitatea culorii unei probe de apă este caracterizată prin gradul său de absorbție a luminii la lungimea de undă de absorbție maximă și se evidențiază (cuantifică) prin măsurarea coeficientului de absorbție cu ajutorul unui spectrometru sau fotometru cu filtre. De obicei, cele mai multe ape naturale, de culoare galben-brun și probele de ape uzate colorate, provenind din efluenții stațiilor de epurare orășenești pot fi măsurate la 436 nm. Evacuările de efluenți de la stațiile de epurarea apelor uzate industrial nu prezintă maxime de absorbție suficient de nete și distincte. Aceste ape trebuie examinate la toate lungimile de undă specificate.

Principiu

Caracterizarea intensității culorii unei probe de apă se face prin măsurarea atenuării luminii (absorbției). Diverse culori provoacă o absorbție

maximă a luminii incidente la diferite lungimi de undă. Potrivit prezentului Standard Internațional, culoarea apei se determină cu ajutorul unui spectrometru sau fotometru, la cel puțin trei lungimi de undă, repartizate astfel în spectrul vizibil:

$$\lambda(1) = 436 \text{ nm}$$

$$\lambda(2) = 525 \text{ nm}$$

$$\lambda(3) = 620 \text{ nm.}$$

Lungimea de undă $\lambda = 436 \text{ nm}$ (Hg 436 nm) este utilizată întotdeauna în timp ce $\lambda(2)$ și $\lambda(3)$ pot să difere ușor față de valorile specificate anterior, după tipul filtrelor utilizate. Pentru o mai bună caracterizare, măsurătorile pot fi efectuate și la alte lungimi de undă apropiate de absorbția maximă.

Interferențe

Înainte de măsurare, proba de apă trebuie filtrată pentru a se îndepărta interferențele datorate prezenței substanțelor nedizolvate. Filtrarea poate antrena însă alte interferențe (datorate, de exemplu, reacțiilor de oxidare ce pot avea loc la contactul apei cu aerul sau a precipitărilor provocate de etapa de filtrare).

De exemplu, compușii de fier și de mangan pot fi reținuți pe filtru sau transformați în substanțe oxidate colorate.

În unele cazuri, mai ales în prezența substanțelor coloidale, precum argila sau alte substanțe fin dispersate, nu se obține un filtrat limpede. În acest caz, la exprimarea rezultatelor se menționează prezența substanțelor coloidale.

NOTA 1: Culoarea depinde adeseori de temperatură și de pH, de aceea temperatura și pH-ul probei de apă trebuie determinate paralel cu măsurarea optică, aceste rezultate fiind consemnate împreună cu celelalte specificații.

Reactivi

- Apă optic pură;
- Se înmoaie un filtru bacteriologic cu porozitate de 0,1 μm în apă distilată sau deionizată timp de 1 h;
- Se trece circa 1 L apă distilată sau deionizată prin filtru astfel pregătit și se aruncă primii 50 mL filtrați.

NOTA 2: Dacă apa proaspăt distilată sau deionizată nu prezintă absorbantă măsurabilă, ea poate fi utilizată.

Aparatură

- Spectrometru cu măsurare continuă sau discontinuă, utilizabil în gama spectrului vizibil (între 330 nm și 780 nm);
- Fotometru cu filtre, cu măsurare discontinuă, echipat cu filtre cu linii spectrale prezentând o lățime de bandă cât mai mică posibil (în jur de 20 nm), permițând efectuarea de măsurări la 436 nm, 525 nm și 620 nm;
- Membrane filtrante, cu porozitate de 0,1 μm și de 0,45 μm ;
- pH-metru;
- Termometru.

Mod de lucru

Se pune în funcțiune spectrometrul sau fotometrul conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului.

Înainte de determinări se filtrează proba prin membrana filtrantă cu porozitate de 0,45 μm .

În paralel cu fiecare determinare a culorii, se determină pH-ul și temperatura probei filtrate.

În cazul culorilor intense, se diluează proba de apă într-un volum măsurat de apă optic pură, dacă este necesar, după filtrare. pH-ul probei trebuie determinat înainte și după diluție.

NOTA 3: În exprimarea rezultatelor se ține cont de raportul de diluție utilizat.

Se introduce proba în cuva optică a spectrometrului sau fotometrului și se introduce apa optic pură în cuva de referință.

NOTA 4: Dacă coeficientul de absorbție spectral α la lungimea de undă (λ) este mai mic de 10 m^{-1} , drumul optic al cuvei trebuie să fie mai mare de 10 mm.

Se analizează apa naturală la 436 nm în raport cu apa optic pură.

Dacă este necesar se efectuează măsurări la 525 nm și 620 nm.

NOTA 5: Pentru determinarea maximului de absorbție, se poate utiliza întreg spectrul de absorbție, între 350 nm și 780 nm, cu ajutorul unui spectrometru.

Calcul

Se calculează coeficientul de absorbție spectral (absorbție pe unitate de drum optic) $\alpha(\lambda)$ astfel:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{d} \cdot f$$

în care:

A - absorbanța probei de apă la lungimea de undă λ ;

d - drumul optic, al cuvei, în milimetri;

f - factorul utilizat pentru obținerea coeficientului spectral, în m^{-1} ($f = 1000$).

NOTA 6: Cea mai mare parte a spectrometrelor sunt direct etalonate în unități de absorbanță. Pentru aparatele etalonate în transmitanță $T = \phi_{tr}/\phi_0$, absorbția este dată de ecuația:

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}$$

în care:

ϕ_0 - fluxul incident;

ϕ_{tr} - fluxul transmis.

Exprimare rezultate

Se raportează, în afara coeficientului de absorbție $\alpha(\lambda)$, lungimea de undă a luminii incidente (de exemplu 436 nm).

Pentru radiațiile care nu sunt strict monocromatice, trebuie raportată și lungimea spectrală de semiintensitate ($\Delta\lambda$) (lățimea bandei).

Coeficientul de absorbție spectral se rotunjește la $0,1 \text{ m}^{-1}$.

METODA VIZUALĂ DE DETERMINARE A CULORII ÎN APELE NATURALE

Principiu

Se determină intensitatea culorii galben-brun a unei probe prin comparare vizuală cu o serie de soluții etalon. Se exprimă culoarea, în mg Pt/L, reprezentând intensitatea culorii produsă de soluțiile etalon.

Reactivi

În timpul analizei, fără alte indicații contrare, trebuie să se utilizeze numai reactivi de calitate analitică recunoscută.

- Soluția de bază, soluție etalon de culoare, corespunzând la 500 mg Pt/L.

Se dizolvă $1,245 \pm 0,001$ g hexacloroplatinat de potasiu ($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$) și $1,000 \text{ g} \pm 0,001$ g clorură de cobalt(II) hexahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în circa 500 mL apă. Se adaugă $100 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL}$ acid clorhidric ($\rho = 1,18 \text{ g/mL}$) și se aduce la semn cu apă, într-un balon cotat de 1 L. Soluția se păstrează în recipient de sticlă bine închis, la întuneric și la o temperatură mai mică de 30°C . Această soluție este stabilă 3 luni.

Soluții etalon de culoare

Într-o serie de baloane cotate de 250 mL, se introduc cu pipeta 2,5 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; 15,0 mL; 20,0 mL; 25,0 mL; 30,0 mL; 35,0 mL soluție etalon de culoare și se aduc la semn cu apă.

Soluțiile conțin respectiv: 5,0 mg Pt/L; 10,0 mg Pt/L; 20,0 mg Pt/L; 30,0 mg Pt/L; 40,0 mg Pt/L; 60,0 mg Pt/L și 70,0 mg Pt/L.

Se păstrează soluțiile în recipiente de sticlă bine închise, la întuneric și la o temperatură mai mică de 30°C.

Soluțiile sunt stabile o lună.

Aparatură

- Tuburi pentru observarea etaloanelor, de exemplu tuburi Nessler de 50 mL, de formă înaltă, cu lungime de circa 20 cm, de sticlă optic clară, cu un fund fără umbră, sau tuburi speciale.

NOTA 7: Se pot utiliza și tuburi mai mari nestandardizate.

- Comparatoare

Se consultă instrucțiunile de folosire ale aparatului. Cuvele pentru proba martor sau pentru proba de referință se umplu cu apă optic pură.

- Etaloane de sticlă, acoperind o gamă largă de culori etalon, în mg Pt/L, identice cu soluțiile etalon.

Utilizarea etaloanelor de sticlă se face cu condiția ca ele să fie controlate, la fiecare 3 luni, cu soluții etalon și reetalonate dacă este necesar.

Mod de lucru

Dacă probele de laborator sunt tulburi, se filtrează prin membrana filtrantă cu porozitate de 0,45 μm înaintea determinării culorii (a se vedea nota 8).

În prezența argilei sau a altor materii în suspensie fin dispersate există imposibilitatea obținerii unui filtrat limpede. În acest caz se poate determina numai culoarea aparentă.

Dacă culoarea corespunde unei soluții cu concentrație mai mare de 70 mg Pt/L, se diluează probele cu cantități determinate de apă optic pură până când culoarea probei se situează în domeniul soluțiilor etalon.

pH-ul probei se poate modifica prin diluție. În consecință el se măsoară și înainte și după diluție.

Se umplu o serie de tuburi pentru observare până la reper cu soluții etalon. Se umple un alt tub până la reper cu proba de analizat.

Se așează tuburile pe o suprafață albă sub un unghi care să permită ca lumina naturală (nu direct de la soare) sau lumina albă să se reflecte de jos în sus traversând coloana de lichid.

Se privește de sus în jos prin coloana de lichid. Se compară intensitatea culorii probei de apă cu aceea a etaloanelor de culoare cele mai apropiate.

Ca variantă, se umple tubul comparatorului până la reper cu proba și se compară cu etaloanele din sticlă.

NOTA 8: Dacă membrana absoarbe substanțele colorate se utilizează un alt tip de filtru, de exemplu filtru din fibre de sticlă și se menționează în buletinul de analiză.

Exprimare rezultate

Se indică valoarea culorii, în unități standardizate, comparativ cu aceea a soluției etalon cea mai apropiată, se aproximează cu 5 mg Pt/L pentru gama de la 0 până la 40 mg Pt/L (40 mg Pt/L nu este inclusă) și cu 10 mg Pt/L pentru gama de la 40 mg Pt/L până la 70 mg Pt/L.

Dacă proba a fost diluată, se indică culoarea A_0 , exprimată în mg Pt/L, după ecuația:

$$A_0 = \frac{V_1}{V_0} A_1$$

în care:

V_1 - volumul probei după diluare;

V_0 - volumul probei nediluate;

A_1 - culoarea probei diluate.

NOTA 9: Dacă culoarea probei nu are corespondență printre cele ale etaloanelor se poate indica o valoare apropiată cu o notă indicativă corespunzătoare.

NOTA 10: Dacă compararea este imposibilă, se recomandă descrierea probei.

NOTA 11: Spectrele anumitor substanțe dizolvate în apă depind de pH. De aceea se recomandă indicarea valorii pH-ului probei împreună cu culoarea acesteia.

Date statistice

Datele statistice sunt indicate în tabelul 1.

Aceste valori provin din diferența dintre măsurările duble care au fost obținute de Centrul de Cercetare a Apei al Marii Britanii, de la Medmenham.

Tabelul 1. Abaterea standard (într-un lot) a lungimii de undă de 400 nm pentru măsurările efectuate cu ajutorul aparatelor optice

Gama (m^{-1})	Abaterea standard (m^{-1})	Grade de libertate
De la 0 până la 0,75	0,018	53
De la 0,75 până la 1,5	0,027	9

1.3. DETERMINAREA TEMPERATURII, MIROSULUI ȘI GUSTULUI^(2, 4)

DETERMINAREA TEMPERATURII

Determinarea temperaturii se face direct la sursa de apă, dacă condițiile terenului o permit. În cazul când aceasta nu este posibil, se recoltează o probă de 1 ... 1,5 litri apă și temperatura se ia imediat după recoltare.

Vasul în care se recoltează proba se aduce în prealabil la temperatura apei de cercetat, iar după umplerea lui cu apă trebuie ținut la adăpost de razele solare sau de alte cauze de încălzire sau de răcire.

Pentru determinare se folosesc termometre sensibile, cu mercur, protejate cu o carcasă metalică, cu scară divizată în zecimi de grad, care se țin în apă minimum 5 minute.

DETERMINAREA MIROSULUI

Mirosul apei, datorat substanțelor volatile provenite din poluări, substanțelor organice în descompunere, planctonului sau curgerilor industriale, în concentrații prea mici pentru a putea fi decelate prin metode analitice, se determină organoleptic.

Determinarea se execută la temperatura de 15 ... 20°C și la 60°C.

Mirosul apei clorinate se determină după minim 30 minute de la introducerea clorului. Atmosfera din camera unde se face determinarea trebuie să fie lipsită de miros iar persoana care face aprecierea să nu facă aceasta un timp îndelungat, căci oboseala și obișnuința dăunează percepției mirosului.

Modul de lucru

Într-un balon de sticlă de 150 ... 200 mL, cu gâtul larg, spălat cu amestec oxidant (sulfocromic) și apoi cu apă distilată, se toarnă apa de cercetat, se acoperă cu o sticlă de ceas și se aduce la temperatura prescrisă pentru determinare. Balonul acoperit se agită de câteva ori prin mișcări de rotație, după care se ridică sticla de ceas și se aspiră aerul din balon.

Exprimarea rezultatelor

Caracterizarea și notarea mirosului se face după:

- felul mirosului: aromatic, de baltă, de lemn umed, de pământ, de mușegai, de pește, de hidrogen sulfurat, clorurat, de iarbă cosită sau fân, nedefinit;
- gradul de intensitate, conform tabelului 2.

Tabel 2. Aprecierea gradului de intensitate a mirosului

Mirosul	Intensitate	Gradul
Fără miros	Inodor	0
Perceptibil (numai de un cercetător experimentat)	Foarte slab	1
Perceptibil (de un consumator obișnuit)	Slab	2
Net perceptibil	Perceptibil	3
Suficient de puternic pentru a face apa neplăcută la gust	Pronunțat	4
Atât de puternic încât apa nu se poate bea	Foarte puternic	5

DETERMINAREA GUSTULUI

Aprecierea gustului se face din proba de apă ca atare, imediat după determinarea mirosului și se execută numai când este exclus pericolul unei contaminări bacteriologice sau otrăviri chimice. Persoana care face aprecierea nu trebuie să consume alimente care ar falsifica gustul și înainte de fiecare determinare să-și clătească gura cu apă lipsită de gust și miros.

Pentru fiecare încercare se iau circa 15 mL apă de cercetat adusă în prealabil la 15 ... 20°C și se ține în gură câteva secunde.

Exprimarea rezultatelor

Felul gustului se apreciază astfel:

Acidulat, sărat, amar, sărat-amăru, dulce, acru, special.

Intensitatea gustului se apreciază conform tabelului 2, înlocuindu-se expresia “miros” prin “gust” și aceea de “inodor” prin “fără gust”.

1.4. DETERMINAREA pH - ULUI^(2, 5)

Prezenta metodă este aplicată tuturor tipurilor de probe de apă potabilă sau uzată cu pH-ul cuprins între 3 și 10.

Temperatura, anumite gaze și substanțe organice interferează la măsurarea pH-ului. Materiile în suspensie din probe pot conduce la erori semnificative de măsurare (efectul de suspensie). Este convenabil să se aștepte sedimentarea și să nu se introducă electrozii decât în proba limpede de apă. O variantă este folosirea ultrafiltrării. Măsurările efectuate pe ape uzate și pe anumite ape de suprafață presupun în mod particular riscuri ridicate de murdărire a electrozilor sau de contaminare a membranelor cu ulei, grăsime sau cu alți poluanți.

În ceea ce privește electrozii de referință, este posibil să se înlăture aceste neajunsuri (a se vedea nota 2). Dacă se produce o precipitare pe diafragmă, de exemplu, de sulfură de argint sau de flocoane de proteină, va fi necesar să se pună între probă și electrodul de referință o punte de electroliți inerti, de exemplu, $C_{KNO_3} = 1 \text{ mol/L}$. Se curăță electrozii.

pH: Logaritmul zecimal negativ al activității ionilor de hidrogen, exprimat în moli/L. Datorită interacțiunilor ionice, activitatea ionilor de hidrogen este sensibil inferioară concentrației lor.

Scara de referință a pH-urilor este constituită dintr-o serie de soluții etalon de referință (a se vedea anexa B).

Reactivi

- Apă distilată de bioxid de carbon
 - Se pregătește apa pornind de la apă distilată sau deionizată prin fierbere sau stabilizare cu ajutorul azotului. Apa este utilizată pentru diluarea soluțiilor tampon pentru etalonarea dublă.
- Soluții tampon etalon

- Se utilizează soluțiile B, C, D, F și I indicate în anexa B sau soluțiile tampon primare disponibile în comerț, nepoluate prin proliferarea microorganismelor. Dacă soluțiile nu sunt sterilizate, ele rămân stabile aproximativ 6 săptămâni. Bioxidul de carbon din atmosferă afectează soluțiile tampon al căror pH depășește valoarea 4.
- Soluțiile tampon cu concentrația ionică superioară soluțiilor tampon din anexa B nu convin măsurărilor din ape cu concentrație mică în săruri.

NOTA 1: Nu se folosesc soluțiile tampon din comerț care conțin conservant săruri de mercur.

NOTA 2: Pentru celelalte soluții tampon.

- Electrolit de referință

- Soluție pentru umplerea electrodului de referință conform recomandărilor fabricantului, de exemplu, soluție de clorură de potasiu.

I: $C_{KCl} = 3,5 \text{ mol/L}$ [$\rho_{KCl} = 261 \text{ g/L}$]

II: $C_{KCl} = 3,0 \text{ mol/L}$ [$\rho_{KCl} = 224 \text{ g/L}$]

III: $C_{KCl} = 1,0 \text{ mol/L}$ [$\rho_{KCl} = 74,6 \text{ g/L}$]

Se dizolvă masa de clorură de potasiu specificată, în apă și se diluează la 1 litru. Dacă se recomandă saturarea cu clorură de argint, se adaugă câțiva mililitri soluție de azotat de argint ($C_{AgNO_3} \approx 1 \text{ mol/L}$).

Aparatură

- Recipient de prelevare, recipient cu fundul plat, de cel puțin 500 mL, de sticlă slab alcalină, de exemplu de sticlă borosilică. Recipientele de material plastic trebuie să fie impermeabile la gaze.
- Termometru cu scară cu valoarea diviziunii de 0,5°C.
- pH-metru, cu impedanța de intrare superioară valorii de $10^{12}\Omega$, cu dispozitiv de compensare a temperaturii și de corecție a curbei în milivolți la unitatea de pH. pH-metrul trebuie să aibă o exactitate de 0,01 unități sau superioară.
- Electrode de sticlă și electrod de referință

Sistemul de măsurare cu electrod de sticlă trebuie să aibă o tensiune nulă la pH cuprins între 6,5 și 7,5 atunci când se utilizează un electrod de referință asemănător cu cel din interiorul membranei de sticlă (sistem de electrozi simetrici). Rezistența membranei electrodului de sticlă trebuie să fie $R_m < 10^9\Omega$. Celula poate fi în egală măsură un electrod combinat disponibil în comerț (lanț de măsură monobară).

NOTA 1: Electrozii de calomel conțin mercur și săruri de mercur. În caz de spargere conținutul toxic pătrunde în mediu. Pentru apele potabile și apele din bazinele de înot, se va utiliza un electrod de referință argint/clorură de argint. Pentru a preveni obturarea diafragmei cu clorură de argint, se recomandă un electrolit de referință de $C_{KCl} = 1,0 \text{ mol/L}$.

NOTA 2: Se recomandă electrozi de referință cu un debit de 0,1 mL până în 2 mL pe zi. Orice electrod nou trebuie să fie testat înainte de folosire, apoi la intervale regulate. Pentru a se împiedica contaminarea diafragmei cu clorură de argint este necesar un exces de presiune hidrostatică în electrolitul de referință, echivalând cu o diferență de nivel a apei de 2 cm sau mai mare.

NOTA 3: Pentru electrodul de sticlă, în cazul apei cu conductivitate slabă.

NOTA 4: Pentru metodele de încercări ale elementelor electronice și ale electrozilor.

Mod de lucru

pH-ul se poate modifica repede datorită proceselor fizice și biologice ce au loc în proba de apă. Trebuie să se măsoare pH-ul cât mai repede posibil la locul de prelevare, într-un interval scurt nedepășind 6 h de la prelevare. Dacă aceasta pare a fi imposibil sau inutil în anumite cazuri se fixează un tub flexibil între robinetul de prelevare și recipientul de prelevare și se umple recipientul până când deversează. Altă variantă este aceea de a clăti recipientul și de al imersa în proba de apă. Se umple evitând orice turbulență. Se elimină toate bulele de aer ale probei agitând ușor recipientul, apoi se închide. Se procedează la efectuarea analizei cât mai repede posibil dar nu mai târziu de 24 h de la prelevare. Trebuie evitată orice schimbare de temperatură și schimbul gazos cu atmosfera.

Se măsoară temperatura soluțiilor tampon. Se reglează controlul temperaturii la pH-metru. Conform cu instrucțiunile fabricantului se consideră punctul de isopotential. Dacă este posibil, soluțiile tampon și soluțiile ar trebui să fie la aceeași temperatură.

Etalonare și măsuri directe

Se măsoară temperatura probei și se reglează temperatura pH-metrului conform indicațiilor fabricantului.

Se spală electrodul cu apă și cu probă, apoi se imersează în probă. Se agită soluția și se citește valoarea pH-ului (se citește fără agitare).

Se spală electrodul cu apă și se imersează pentru a evita orice urmă provenind de la probă sau de la soluția tampon.

Se spală electrodul cu apă și se imersează în soluția tampon D. Se agită ușor soluția în jurul electrodului și se lasă în repaus (citirea se face în lipsa agitării). Se reglează punctul 0 al instrumentului la pH-ul soluției tampon D. Exactitatea punctului 0 trebuie să fie de $\Delta\text{pH} \leq 0,5$. În caz contrar, unul dintre electrozi este defect. Se spală cu apă și se imersează în soluția tampon C sau F. Se agită soluția și se notează pH-ul (stabilit în lipsa agitării).

Se reglează factorul de pantă până la concordanță cu valoarea soluției tampon pentru temperatura notată. (Pentru obținerea gamei de valori admise pentru pante, a se vedea tabelul 4). Se repetă cele 2 etape până când nu se mai obține nici o ameliorare.

NOTA 7: Se alege soluția tampon B, C, F sau I, pentru ca pH-ul probei să aparțină gamei de pH a soluțiilor tampon utilizate.

Măsurarea pH-ului apelor cu conductivitate redusă

Măsurarea pH-ului apelor cu o concentrație ionică redusă (conductivitate inferioară valorii de 5 mS/m) și cu capacitate de tamponare redusă, este delicată. Este vorba de exemplu de ape deionizate de condensare sau de ploaie.

Se ia un electrod de sticlă de uz curent dotat cu o membrană de sticlă puțin solubilă în apă, adică un electrod de alcalinitate ridicată. Acești electrozi sunt recomandați pentru toate măsurările în apă. Este absolut necesar să se ia un electrod de referință cu legătură masă - manșon și un electrolit de referință $C_{KCl} = 1 \text{ mol/L}$. Trebuie evitată influența clorurii de potasiu asupra electrozilor de sticlă agitând ușor soluția. Pentru a evita influențele datorate aerului ambiant, se utilizează un curent de aer care traversează celula de măsurare. În scopul eliminării influențelor electrostatice, proba trebuie să fie protejată prin intermediul unei celule Faraday și legată la masă printr-un electrod metalic în probă.

Se verifică etalonarea cu ajutorul unei soluții de etalonare cu capacitate redusă de tamponare indicată în anexa C.

Calculul pH-ului la diferite temperaturi

pH-ul trebuie să fie specificat la temperatura de 25°C. Dacă valoarea sa este măsurată la alte temperaturi, acest lucru trebuie menționat. Dacă este

necesar, se exprimă pH-ul la altă temperatură decât aceea la care se măsoară, cu ajutorul figurii 1 și efectuând următorul calcul:

$$\text{pH}_{25} = \text{pH}_{\text{tm}} + \Delta\text{pH}_{\text{tm}}$$

în care:

$$\text{pH}_{25} = \text{pH-ul la } 25^{\circ}\text{C};$$

$$\text{pH}_{\text{tm}} = \text{pH-ul la temperatura măsurată};$$

$$\Delta\text{pH}_{\text{tm}} = \text{abaterea pH-ului față de temperatura } 25^{\circ}\text{C pentru temperatura măsurată (a se vedea figura 1).}$$

NOTA 8: Calculul este în egală măsură valabil pentru apele ale căror capacitate de tamponare este datorată ionilor de hidrogeno-carbonat.

Controlul materialului

Se efectuează următoarea verificare pentru a detecta eventualele deficiențe ale electrozilor de referință și de sticlă. Această verificare se efectuează în cazul electrozilor noi, a celor care nu au fost utilizați de 2 săptămâni sau mai mult și a celor utilizați în mod regulat la intervale de 1 sau 2 săptămâni.

Se etalonează electrozii cu ajutorul uneia dintre soluțiile etalon primare din tabelul 5. Această valoare este pH(S). Se diluează apoi acest tampon cu apă lipsită de CO₂ pentru a dubla volumul său. Abaterea observată ΔpH care depășește efectul de diluție ΔpH_{1/2} indicat în tabelul 5, constituie eroarea de joncțiune lichidă ΔpH_j (dublă calibrare):

$$\Delta\text{pH}_j = \Delta\text{pH} - \Delta\text{pH}_{1/2}$$

în care:

$$\Delta\text{pH}_{1/2} = \text{pH-ul soluției etalon diluate.}$$

Se agită ușor soluția și în timpul agitării se notează noul pH stabilizat. Decalajul ΔpH_s datorat agitației soluției este calculat după cum urmează:

$$\Delta\text{pH}_s = \text{pH}_s - \text{pH(S)} - \Delta\text{pH}_j$$

în care:

$pH(S) = pH\text{-ul soluției etalon primare.}$

Dacă semnalul variază, se estimează abaterea ΔpH_n , între valorile maxime și minime. Se utilizează lista din tabelul 3 pentru evaluarea performanțelor electrodului.

Tabelul 3. Evaluarea performanțelor electrodului

Caracteristici ale performanțelor	Bune	Acceptabile
Eroare joncțiune lichidă ΔpH_j	$\leq 0,03$	$\leq 0,05$
Abaterea datorată agitării ΔpH_s	$\leq 0,005$	$\leq 0,02$
Zgomot ΔpH_n	$\leq 0,005$	$\leq 0,02$

Întreținerea electrozilor

La sfârșitul unei lungi serii de măsurări, este necesară curățarea sistemului de electrozi (celula de măsurare) atunci când pH-ul unei soluții etalon cere o perioadă de stabilizare mai lungă. Se curăță regulat electrozii (în fiecare zi sau în fiecare săptămână) ștergându-i cu grijă cu ajutorul celulozei sau dacă probele conțin impurități organice se utilizează etanol (70 %), acetonă sau o soluție caldă de detergent. Carbonatul de calciu poate fi eliminat cu acid clorhidric diluat. Nu se utilizează solvenți organici decât pentru scurt timp, datorită faptului că ei au tendința să diminueze sensibilitatea electrozilor de sticlă suprimând stratul de apă filtrat de membrana de sticlă. Dacă sunt utilizați solvenți organici, electrodul trebuie să fie reîncărcat lăsându-l în apă timp de câteva ore. Este necesară o reetalonare.

Trebuie respectate recomandările fabricantului în ceea ce privește păstrarea și întreținerea. Electrozii de referință și electrozii combinați trebuie să fie păstrați în aceleași soluții utilizate ca electrolit de referință. Electrozii de sticlă vor fi păstrați în apă.

Electrozii utilizați pentru apă cu conductivitate redusă nu trebuie să fie utilizați pentru astfel de probe, de exemplu pentru ape uzate.

Exprimarea rezultatelor

Se indică pH-ul cu două cifre zecimale. Se indică temperatura la care se face măsurarea în grade cât mai exact.

Exemplu:

pH-ul 8,45, măsurat la 10,2°C

pH-ul 7,62, măsurat la 16,4°C în laborator, 2 h după prelevare.

Abatere standard

Abaterea standard a repetabilității obținute pentru 10 măsurări identice efectuate cu apă potabilă, în două laboratoare $\Delta\text{pH} = 0,01$.

Abateri sistematice ajungând până la $\Delta\text{pH} = 0,05$ pot fi datorate interferențelor inevitabile, de exemplu în apele cu conductivitate redusă.

O verificare comună a două laboratoare, efectuată pe probe tip cu conductivitate scăzută (C) arată că se poate obține o abatere standard de $\Delta\text{pH} = 0,2$.

NOTA 9: Eroarea relativă este $\pm \Delta C/C = 10^{\pm\text{pH}} - 1$. O abatere de $\Delta\text{pH} = 0,05$ semnifică un factor de 1,12 și o eroare relativă de 12 % în estimarea activității ionului de hidrogen.

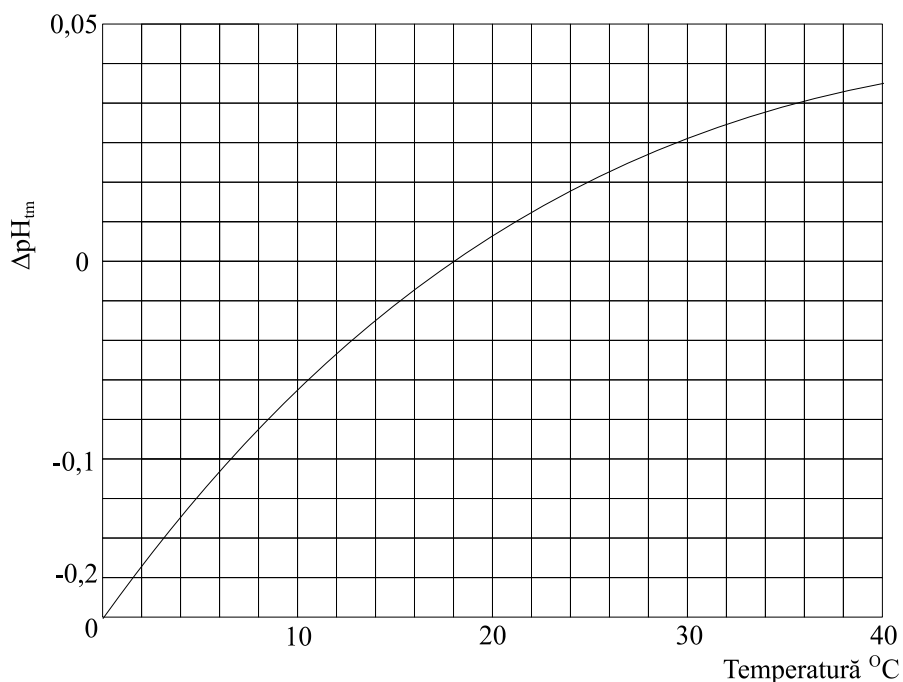


Figura 1. Corecția de temperatură

ANEXA A

Calcul

pH-ul probei se calculează în felul următor:

$$\text{pH} = \text{pH}(\text{S}) + (\text{U}[\text{S}] - \text{U})(F/\log_{10}RT)$$

în care:

- pH(S) – valoarea pH-ului soluției tampon etalon;
- U[S] – tensiunea celulei electrodului de sticlă în contact cu soluția tampon etalon;
- U – tensiunea aceleiași celule în contact cu proba;
- F – constanta lui Faraday, în Coulombi pe mol ($F = 9,648 \times 10^4 \text{ C/mol}$);
- R – este constanta gazelor, în J/(molK) [$R = 8,314 \text{ J/(molK)}$];
- T – temperatura probei, în K;
- $F/\log_{10}RT$ – panta unui electrod ideal și depinde de temperatură (a se vedea tabelul 4)

Tensiunea, U, este suma numărului de potențiale înțelegând și pe acelea ale electrozilor de sticlă și de referință, potențialul de joncțiune lichidă și potențialul de asimetrie și depinde de temperatură. Din acest motiv, probele și soluția tampon etalon vor fi de preferință la aceeași temperatură.

Potențialul de joncțiune depinde de conținutul ionic al probei și de electrodul de referință.

Agitarea probei modifică citirea valorii. Din acest motiv se va lua ca valoare corectă, valoarea citită fără agitare.

Tabelul 4. Variația pantei în funcție de temperatură

Temperatură (°C)	Pantă teoretică (mV)	Pantă practic acceptată (mV)
0	54,20	53 ... 54,5
10	56,18	55 ... 56,5
20	58,17	57 ... 58,5
25	59,16	58 ... 59,5
30	60,15	59 ... 60,5
40	63,13	61 ... 62,5
50	64,12	63 ... 64,5

Soluțiile etalon primare de referință se prepară utilizând întotdeauna apă lipsită de bioxid de carbon. Metodele următoare se utilizează pentru soluțiile B, C, D, F, I.

Soluția B: Tartrat acid de potasiu

$$b(\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_3) = 0,214 \text{ mol/kg.}$$

Se dizolvă 30 g tartrat acid de potasiu în aproximativ 1 litru de apă într-un balon cotelat și se agită timp de 20 min la $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Se lasă în repaus și se decantează soluția limpede. Se aruncă soluția atunci când se dezvoltă cristale.

Soluția C: Ftalat acid de potasiu

$$b[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})] = 0,05 \text{ mol/kg.}$$

Se dizolvă 10,21 g ftalat de potasiu uscat la 120°C timp de 2 h, în apă și se completează soluția până la 1 litru cu apă într-un balon cotelat.

Soluția D: Fosfat disodic, $b(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,025 \text{ mol/kg}$ și fosfat monopotasic, $b(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,025 \text{ mol/kg}$.

Se usucă sărurile anhidre la 120°C timp de 2 h. Se dizolvă 4,45 g fosfat disodic dihidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (sau 3,55 g Na_2HPO_4) și se completează cu apă într-un balon cotelat. Sărurile anhidre sunt uscate la 120°C .

Soluția F: Borax

$$b(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ mol/kg}$$

Se dizolvă 3,81 g borax în apă la 25°C și se completează la 1 litru cu apă, într-un balon cotat.

Soluția I: Carbonat de sodiu, $b(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,025 \text{ mol/kg}$ și carbonat acid de sodiu, $b(\text{NaHCO}_3) = 0,025 \text{ mol/kg}$.

Se dizolvă 2,640 g carbonat de sodiu uscat 90 min la 250°C și 2,092 g carbonat acid de sodiu uscat 2 zile pe sită moleculară și se completează la 1 litru cu apă într-un balon cotat.

ANEXA B**SOLUȚII ETALON PRIMARE DE pH DE REFERINȚĂ**

Tabelul 5. Valorile de pH(S) pentru soluțiile etalon primare de pH

Temperatura (°C)	B	C	D	F	I
	Tartrat acid de potasiu ¹⁾	Ftalat acid de potasiu ²⁾	Fosfat	Borax	Carbonat de sodiu/ carbonat acid de sodiu
0	-	4,000	6,984	9,464	10,317
5	-	3,998	6,951	9,395	10,245
10	-	3,997	6,923	9,332	10,179
15	-	3,998	6,900	9,276	10,118
20	-	4,001	6,881	9,225	10,062
25	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30	3,552	4,011	6,835	9,139	9,966
35	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
40	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
45	3,547	4,038	6,834	9,038	9,856
50	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828
C(mol/L)	0,027	0,016	0,029	0,020	0,029
$\Delta\text{pH}_{1/2}$	+ 0,049	+ 0,052	+ 0,080	+ 0,01	+ 0,079
1) Solubilitatea tartratului acid de potasiu scade pe măsura răcirii și nu poate fi utilizată o temperatură inferioară celei de 25°C. 2) Această soluție este denumită “soluția etalon de pH valoare de referință”.					

ANEXA C

SOLUȚII ETALON TAMPON CU CAPACITATE REDUSĂ

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ mmol/L}$$

Această soluție are un pH de 4,005 pe intervalul de temperatură 0°C ... 30°C.

$$C_{\text{NaHCO}_3} = 0,05 \text{ mmol/L, stabilă față de aer } (p_{\text{CO}_2} = 316 \text{ mbar})$$

Tabelul 6. pH-ul soluției tampon în funcție de temperatură

Temperatura (°C)	10	20	30	40	50
pH	6,93	6,99	7,06	7,14	7,20

Se aerează soluția tampon cu ajutorul unei pompe de ventilație de acvariu pentru a obține presiunea parțială a CO₂ adecvată.

ANEXA D

APĂ DE PLOAIE SINTETICĂ

Tabelul 7. Apă de ploaie sintetică obținută amestecând eșantioane de soluție mamă în apă

Reactiv	Soluție mamă		Proba de control (mL soluție mamă în 5 L apă)	
	Concentrația (mg/L)	Concentrația (mmol/L)	Proba 1	Proba 2
H ₂ SO ₄	-	50,0	2500	7500
CaCl ₂ · 2H ₂ O	920	6,26	0,30	0,10
NaNO ₃	2458	28,9	1,00	2,00
NH ₄ Cl	1497	28,0	1500	0
KNO ₃	650	6,43	1,00	2,00
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1026	4,16	1,00	2,00
(NH ₄) ₂ SO ₄	9170	64,4	0	12,00
HNO ₃	-	100,0	0,050	5000
HCl	-	50,0	0	2500
NaF	588	14,0	1,00	2,00
pH(25°C)			4,30 ± 0,02	3,59 ± 0,02
Conductivitate, μS/cm			26 ± 2	130 ± 2

2. ANALIZA SUBSTANȚELOR ANORGANICE DIN APĂ

2.1. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE OXIGEN DIZOLVAT^(6, 7)

Reactivii folosiți la analiză trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă. Pentru prepararea soluțiilor de reactivi se folosește apă bidistilată. Cântăririle se fac cu precizie de 0,0002 g, dacă nu se specifică altfel.

Probele de apă se iau în butelii de sticlă și cu aparatura indicată. La luarea probelor de apă se notează temperatura apei.

Luarea probelor din rețeaua de distribuție și din puțuri cu pompă

Se fixează tubul de cauciuc sau de masă plastică în coada pâlniei și se prinde clema Hoffman. Se introduce tubul până în fundul buteliei. Se lasă să curgă o cantitate suficientă de apă, minimum 5 minute, după care se umple pâlnia cu apă, se deschide clema Hoffman și se lasă să curgă apa în butelie, evitând formarea bulelor de aer. Când s-a umplut butelia, se oprește apa, se scoate pâlnia cu tubul de cauciuc, având grijă ca butelia să fie plină cu apă, se pune dopul buteliei și se fixează oxigenul dizolvat.

Luarea probelor din puțuri (fântâni) cu găleata

Proba de apă se ia prin sifonarea apei din găleată în butelia de recoltare. Când butelia este plină, se astupă cu dopul și se fixează oxigenul dizolvat.

Fixarea oxigenului dizolvat

Fixarea oxigenului dizolvat în apă se face imediat după luarea probelor. Se umple o pipetă cu 2 mL soluție alcalină de iodură, se scoate dopul buteliei și se introduce imediat pipeta până la fundul buteliei. Se așteaptă până ce conținutul pipetei se scurge și nivelul lichidului din pipetă se apropie de acela din butelie. Se lasă să se scurgă conținutul pipetei, ridicându-se spre gâtul buteliei care se închide din nou cu dopul său. Imediat se umple o a doua pipetă cu 2 mL soluție de sulfat de mangan și se adaugă în butelia cu proba, în același fel ca mai sus. După aceasta se închide butelia cu dopul, evitând formarea de bule de aer și se agită conținutul, răsturnând butelia de patru - cinci ori.

Principiul metodei

Oxigenul dizolvat în apă oxidează, în mediul alcalin de iodură, hidroxidul de mangan(II) la oxid-hidroxid de mangan (IV) care, în mediu acid, eliberează iodul din iodura alcalină (echivalent cu oxigenul dizolvat în apă). Iodul eliberat se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu în prezența amidonului ca indicator.

Îndepărtarea interferențelor

La determinarea conținutului de oxigen dizolvat în apa potabilă interferă clorul rezidual. Interferența se elimină prin calcul după determinarea clorului rezidual, valoare care se scade din rezultatul determinării (1 mg clor = 0,225 mg oxigen).

Aparatură

- Butelie din sticlă pentru oxigen, cu capacitatea de 200 ... 300 mL, cu dop șlefuit, tăiat oblic la partea interioară conform figurii și legat de flacon cu un fir din material plastic. Capacitatea unei butelii la 20°C se determină prin diferența dintre masa buteliei uscată la exterior, umplută cu apă distilată și astupată cu dopul său și masa buteliei goale, curate și

uscate, plus dopul său. Cântăririle se fac cu precizie de 0,1 g. Volumul determinat se scrie direct pe butelie.



- Pipete de 2 mL.
- Pâlnie de sticlă cu diametrul de minimum 5 cm, prevăzută cu un tub de cauciuc sau de masă plastică cu lungimea de circa 13 cm și cu o clemă Hoffman.
- Balon pentru cifra iodului, cu capacitatea de 500 mL sau vas Erlenmeyer, cu dop șlefuit, de aceeași capacitate.
- Biuretă cu capacitate de 25 mL.

Reactivi

- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$).
- Amidon soluție 0,5 %: 0,5 g amidon solubil se amestecă cu 2 mL apă rece până se face o pastă care se introduce în 100 mL apă care fierbe. Se continuă fierberea, încă 1 – 2 minute, după care se lasă să se limpezească. Se folosește supernatantul clar, care se păstrează la rece în sticlă cu dop șlefuit. Se conservă cu 0,125 g acid salicilic.
- Iodură, soluție alcalină: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 500 g hidroxid de sodiu (sau 700 g hidroxid de potasiu) și 150 g iodură de potasiu (sau 135 g iodură de sodiu), se dizolvă și se aduce la semn cu apă bidistilată. Soluția nu trebuie să se coloreze în galben la acidulare.

- Sulfat de mangan(II), soluție 34 %. Soluția este corespunzătoare pentru determinare dacă un amestec din 1 mL soluție sulfat de mangan, 1 mL soluție alcalină de iodură, 5 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) și 100 mL apă distilată proaspăt fiartă și răcită nu pune în libertate o cantitate de iod care să coloreze soluția în albastru, în prezența amidonului.
- Tiosulfat de sodiu, soluții:
 - a) soluție 0,1 M: într-un balon cotat de 100 mL se introduc 2,4822 g tiosulfat de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), se dizolvă și se aduce la semn cu apă bidistilată fiartă și răcită.
 - b) soluție 0,025 M: într-un balon cotat de 100 mL se introduc cu pipeta 25 mL soluție tiosulfat de sodiu 0,1 M și se aduce la semn cu apă bidistilată fiartă și răcită.

Verificarea factorului soluției 0,025 M de tiosulfat de sodiu (f) se face astfel: într-un balon pentru cifra iodului se introduc circa 2 g iodură de potasiu, lipsită de iod liber, 200 mL apă bidistilată, 10 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3 și 10 mL soluție 0,025 M de bicromat de potasiu. Se titrează cu soluție 0,025 M de tiosulfat de sodiu până la colorația galben pai, se adaugă 1 – 2 mL soluție de amidon și se continuă titrarea până la culoarea verde clar.

Factorul soluției 0,025 M de tiosulfat de sodiu se calculează cu formula:

$$f = \frac{V_1}{V}$$

în care:

V_1 - volumul soluției 0,025 M bicromat de potasiu, luat pentru titrare, în mL;

V - volumul soluției 0,025 M tiosulfat de sodiu folosit la titrare, în mL.

Factorul soluției se verifică săptămânal.

Mod de lucru

Proba luată și fixată se lasă până se depune precipitatul de oxid-hidroxid de mangan (IV), apoi se scoate dopul buteliei cu proba și se introduce cu pipeta 2 mL acid sulfuric în așa fel încât să se scurgă pe gâtul sticlei. Se astupă butelia cu dopul și se agită până la dizolvarea completă a precipitatului. Se transvazează cantitativ conținutul buteliei într-un vas Erlenmeyer și se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu până la colorația galben pai, se adaugă 1 – 2 mL amidon și se titrează în continuare sub agitare până la incolor.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Conținutul de oxigen dizolvat se exprimă în mg/L și se calculează cu formula:

$$\text{Oxigen dizolvat} = \frac{0,2 \cdot f \cdot V}{V_1 \cdot V_2} 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

0,2 - reprezintă masa de oxigen, în miligrame, corespunzătoare la 1 mL soluție 0,025 M de tiosulfat de sodiu;

f - factorul soluției 0,025 M de tiosulfat de sodiu;

V - volumul soluției 0,025 M tiosulfat de sodiu folosit la titrare, în mL;

V₁ - volumul buteliei folosite pentru determinarea oxigenului dizolvat, în mL;

V₂ - volumul soluțiilor de iodură de potasiu și sulfat de mangan adăugate probei, în mL.

Gradul de saturație în oxigen al apei potabile se exprimă în procente și se calculează cu formula:

$$\text{Gradul de saturație în oxigen} = \frac{C}{C_o} \cdot 100 \quad (\%)$$

în care:

C - concentrația oxigenului dizolvat găsit în proba de apă analizată, în mg/L;

C_o - concentrația de saturație a oxigenului la temperatura pe care a avut-o proba în momentul recoltării și la presiunea de 1013,25 mbar, în mg/L.

Diferențe admise

Rezultatele a două determinări obținute în același laborator nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 0,05 mg/L.

Rezultatele a două determinări obținute în două laboratoare nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 0,1 mg/L.

2.2. DETERMINAREA CONSUMULUI CHIMIC DE OXIGEN (CCO)^(6, 8)

Metoda se aplică probelor al căror CCO este cuprins între 30 mg/L și 700 mg/L. Conținutul de cloruri nu trebuie să depășească 1000 mg/L.

O probă de apă care corespunde acestor condiții se folosește ca atare pentru analiză.

Dacă valoarea CCO depășește 700 mg/L, proba de apă se diluează. Pentru a obține un rezultat real este preferabil ca valoarea CCO să fie cuprinsă între 300 mg/L și 600 mg/L.

În condițiile de reacție date, compușii organici sunt oxidați în mare parte, cu excepția compușilor cuprinzând anumite elemente structurale (de exemplu, nucleu piridinic, compuși ai azotului cuaternar). Substanțele hidrofoabe volatile pot să se evapore, scăpând astfel oxidării.

Compușii anorganici care pot fi oxidați în condiții determinate sunt, de exemplu:

- ioni bromură, ioni iodură;
- unii compuși sulfurați;
- ioni nitriți;
- unii compuși metalici.

Pe de altă parte, unii compuși pot reacționa ca agenți oxidanți în condițiile reacției. Trebuie să se țină seama de aceasta în folosirea rezultatelor probelor.

Consum chimic de oxigen (CCO) reprezintă concentrație masică de oxigen echivalentă cu cantitatea de bicromat de potasiu consumată de materiile dizolvate în suspensie, în cazul în care o probă de apă este tratată cu acest oxidant în condiții precizate.

Principiu

Se fierbe cu refluxare pe o durată determinată, o probă de apă în amestec cu sulfat de mercur(II), cu o cantitate cunoscută de bicromat de potasiu, în prezența unui catalizator de argint în mediu puternic acidulat cu acid sulfuric, astfel încât o parte din bicromatul de potasiu este redus de materiile oxidabile prezente. Se titrează excesul de bicromat de potasiu cu o soluție titrată de sulfat de fier(II) și amoniu. Se calculează valoarea CCO plecând de la cantitatea de bicromat de potasiu redus.

1 mol de bicromat de potasiu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) este echivalent cu 1,5 moli de oxigen (O_2).

Dacă proba de apă conține mai mult de 1000 mg/L cloruri, trebuie să fie aplicat un mod de lucru modificat. Se află de asemenea în studiu un mod de lucru pentru valori scăzute ale CCO, inferioare valorii de 30 mg/L.).

Reactivi și materiale

AVERTIZARE: Metoda necesită manipularea și fierberea unor soluții concentrate de acid sulfuric și bicromat de potasiu. Se impune deci folosirea unor haine de protecție, a mănușilor și protejarea feței. În caz de stropire, remediu cel mai simplu și eficace este spălarea abundentă cu apă curată.

Adăugarea acidului sulfuric concentrat în apă trebuie să se efectueze întotdeauna cu atenție, agitând încet conținutul vasului.

Sunt necesare precauții la prepararea și manipularea soluțiilor de sulfat de argint și sulfat de mercur(II), deoarece sunt toxice.

Reactivii utilizați conțin săruri de argint, crom și mercur. În cursul analizei, se utilizează numai reactivi de calitate analitică recunoscută și apă distilată sau de puritate echivalentă.

NOTA 1: Calitatea apei are o mare importanță în obținerea unor rezultate fidele. Calitatea apei trebuie controlată efectuând probe martor și probe paralele, identice, fără fierbere, urmărind același mod de lucru. În ambele cazuri se notează volumul de soluție de sulfat de fier(II) și amoniu folosit la titrare. O diferență mai mare de 0,5 ml indică o calitate mediocră a apei. Pentru determinarea valorilor CCO mai mici de 100 mg/L, diferența nu trebuie să depășească 0,2 mL. Calitatea apei distilate poate fi, adesea, îmbunătățită prin redistilare împreună cu o soluție de bicromat de potasiu sau permanganat de potasiu în mediu acid, utilizând o instalație de distilare numai din sticlă.

- Acid sulfuric, $C_{H_2SO_4} = 4 \text{ mol/L}$.

Se adaugă cu atenție, în porțiuni, 220 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) peste circa 500 mL apă. Se lasă să se răcească și se diluează la 1000 mL.

- Acid sulfuric-sulfat de argint

Se adaugă 10 g sulfat de argint (Ag_2SO_4) la 35 mL apă. Apoi se adaugă, în porțiuni, 965 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Se lasă soluția în repaus una sau două zile pentru dizolvare. Dizolvarea este favorizată de agitare.

- Bicromat de potasiu, soluție etalon de referință, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,040 \text{ mol/L}$, conținând o sare de mercur(II).

Se dizolvă 80 g sulfat de mercur ($HgSO_4$) în 800 mL apă. Se adaugă cu precauție 100 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Se răcește soluția și se dizolvă în ea 11,768 g bicromat de potasiu, uscat în prealabil la 105°C timp de 2 h. Se transvazează cantitativ soluția într-un balon cotat și se diluează la 1000 mL.

Soluția este stabilă timp de o lună.

NOTA 2: Dacă este necesar, soluția de bicromat poate fi preparată fără sare de mercur. În acest caz, se adaugă 0,4 g sulfat de mercur(II) în proba de apă înainte de adăugarea soluției de bicromat și se agită cu grijă.

- Sulfat de fier(II) și amoniu, soluție titrată, $C_{[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} \approx 0,12$ mol/L.

Se dizolvă în apă 47,0 g sulfat de Fe(II) și amoniu hexahidrat. Se adaugă 20 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84$ g/mL), se lasă să se răcească și apoi se diluează cu apă la 1000 mL. Această soluție trebuie să fie etalonată zilnic în felul următor:

- Se diluează 10 mL soluție etalon de referință de bicromat de potasiu la circa 100 mL, cu acid sulfuric.
- Se titrează cu soluție sulfat de fier(II) și amoniu în prezența a 2 sau 3 picături soluție indicator feroină.

Concentrația cantității de substanță, c , exprimată în moli/L de soluție de sulfat de fier(II) și amoniu, este calculată cu formula:

$$\frac{10,0 \cdot 0,04 \cdot 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

în care:

V - volumul soluției de sulfat de fier(II) și amoniu consumat la titrare, în mililitri.

- Hidrogenoftalat de potasiu, soluție etalon de referință, $C_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4} = 2,0824$ mmol/L: Se dizolvă în apă 0,4251 g hidrogenoftalat de potasiu, uscat în prealabil la 105°C și se diluează cu apă la 1000 mL. Soluția are o valoare teoretică la CCO de 500 mg/L. Soluția este stabilă maximum o săptămână dacă se păstrează la 4°C.
- Feroină, soluție indicator: Se dizolvă în apă 0,7 g sulfat de fier(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) sau 1 g sulfat de fier(II) și amoniu hexahidratat, $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$. Se adaugă 1,50 g 1,10 - fenantrolină monohidrat $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ și se agită până la dizolvare. Se diluează la

100 mL. Această soluție rămâne stabilă timp de câteva luni, dacă se păstrează la întuneric. Soluția se poate procura din comerț.

Aparatură

Se folosesc materiale uzuale de laborator și:

- Instalație de fierbere cu refluxare, alcătuită dintr-un vas sau un tub conectat printr-un gât de sticlă șlefuit, la un refrigerent ascendent, astfel încât să se evite pierderea unor cantități importante de substanță volatilă. Refrigerentul poate fi răcit cu apă rece sau în curent de aer rece. Instalația de lucru se curăță prin fierbere cu refluxare realizând o probă martor. Se curăță instalația pentru determinarea CCO clătind cu apă distilată după fiecare titrare. Nu se utilizează detergenți.
- Manta de încălzire, placă de încălzire sau alt echipament pentru încălzire care realizează fierberea probei de analizat în mai puțin de 10 minute. Se verifică dacă dispozitivul funcționează fără a provoca supraîncălzirea locală a soluțiilor supuse fierberii.
- Biuretă de precizie, cu capacitate de 10 mL, cu diviziunea de 0,02 mL.
- Granule pentru reglarea fierberii. Bile de sticlă, rugoase, de 2 mm până la 3 mm diametru, sau alte granule pentru reglarea fierberii.

NOTA 3: Sticlăria de laborator folosită trebuie să fie absolut curată și protejată împotriva prafului. Aceasta este rezervată exclusiv pentru determinarea CCO al probelor.

Prelevare probe

Probele pentru laborator trebuie prelevate, de preferință, în recipiente de sticlă sau de polietilenă. Se analizează probele cât mai repede posibil sau, cel mai târziu, în 5 zile de la prelevare. Dacă proba trebuie conservată înainte de analiză, se adaugă 10 mL de acid sulfuric la litru de probă și se păstrează la o temperatură de 0°C ... 5°C. Se agită vasele folosite pentru păstrare și se

verifică dacă conținutul lor este bine omogenizat înainte de a lua o probă pentru analiză.

Mod de lucru

Se transvazează 10,0 mL probă pentru analiză (diluată, dacă este necesar) în vasul instalației pentru fierbere cu refluxare și se adaugă 5,0 mL $\pm$ 0,01 mL soluție bicromat de potasiu și câteva granule pentru reglarea fierberii probei de analizat (totdeauna 10 mL) și se agită cu grijă.

Se adaugă încet și cu precauție 15 mL acid sulfuric – sulfat de argint și se racordează imediat vasul la refrigerent.

Se aduce amestecul de reacție la fierbere în 10 minute și se continuă fierberea încă 110 minute.

Temperatura amestecului de reacție trebuie să fie $148^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Se răcește imediat vasul în apă rece, la circa 60°C și se clătește refrigerentul cu un volum mic de apă. Se scoate refrigerentul, se diluează amestecul de reacție cu circa 75 mL apă distilată și se răcește la temperatura ambiantă.

Excesul de bicromat de potasiu se titrează cu soluție de sulfat de fier(II) și amoniu, în prezența a una sau două picături soluție de indicator feroină.

NOTA 4: Amestecul de reacție trebuie să fiarbă liniștit, fără salturi bruște. Salturile bruște sunt un indiciu al supraîncălzirilor locale ale soluției, ceea ce ar putea conduce la rezultate eronate. Salturile bruște pot fi datorate încălzirii prea intense sau ineficienței granulelor de reglare a fierberii.

NOTA 5: Deși cantitatea de feroină nu este critică, ea trebuie să rămână pe cât posibil constantă. Se notează ca punct de viraj schimbarea bruscă a culorii din albastru-verzui în brun-roșcat, chiar dacă culoarea albastru-verzui re apare după câteva minute.

Se efectuează în paralel două probe martor pentru fiecare serie de determinări urmărind același mod de lucru, dar înlocuind proba de analizat cu 10,0 mL apă.

Pentru fiecare serie de determinări, se verifică tehnica, precum și puritatea reactivilor, prin analizarea a 10,0 mL soluție etalon de referință, urmând același mod de lucru ca și pentru proba de analizat.

Teoretic, consumul chimic de oxigen pentru această soluție este de 500 mg/L; procedeul experimental se consideră satisfăcător dacă se obține cel puțin 96 % din valoarea teoretică.

Și în acest caz, se efectuează o probă martor care trebuie realizată în paralel.

Exprimare rezultate

Consumul chimic de oxigen, CCO, exprimat în miligrame oxigen la litru, se calculează cu următoarea formulă:

$$CCO = \frac{8000 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{V_o} \quad (\text{mg oxigen/L})$$

în care:

c - concentrația cantității de substanță a soluției de sulfat de fier(II) și amoniu, calculată în mol/L;

V_o - volumul probei de analizat, înainte de diluție (dacă s-a efectuat), în mL;

V₁ - volumul soluției de sulfat de fier(II) și amoniu, folosit pentru titrarea probei martor, în mL;

V₂ - volumul soluției de sulfat de fier(II) și amoniu, utilizat pentru titrarea probei de analizat, în mL;

8000 - masa molară a ½ O₂, în mg/L.

Rezultatul se exprimă cel mai bine în miligrame la litru. Valorile mai mici de 30 mg/L trebuie notate “< 30 mg/L”.

Reproductibilitate

Datele obținute printr-un mod de lucru foarte asemănător¹ indică faptul că abaterea standard obținută cu același efluent în diferite laboratoare este mai mică de 10 mg/L.

Circa 40 laboratoare diferite au analizat probe cu o valoare a CCO de 500 mg/L. Abaterea-standard obținută este 20 mg/L pentru o soluție de hidrogenoftalat de potasiu și 25 mg/L pentru un efluent provenit dintr-o fabrică de celuloză și hârtie. La o valoare de 50 mg/L, abaterea standard este 10 mg/L, pentru un efluent similar.

Într-un alt studiu, 32 laboratoare au analizat două probe ale unui efluent industrial. Valorile CCO sunt 140 mg/L, respectiv 160 mg/L și abaterile standard interlaboratoare sunt similare, circa 14 mg/L pentru ambele probe.

Interferențe

Metoda cu bicromat de potasiu este sensibilă la unele interferențe și în special la cloruri. Agenții reducători anorganici, cum ar fi nitriți, sulfurile și fierul(II) contribuie la obținerea unor rezultate mai mari. O practică accesibilă constă în includerea în rezultatul final, a consumului chimic de oxigen datorat acestor agenți, ca parte din valoarea globală a CCO al probei. Dacă conținutul de cloruri depășește 1000 mg/L, trebuie să se aplice un mod de lucru modificat.

Interferența clorurilor se reduce, dar nu se elimină complet, prin adăugarea de sulfat de mercur(II) care se introduce în proba de analizat ceea ce duce la formarea clorurii de mercur(II) solubile.

NOTĂ 6: Adăugarea sulfatului de mercur se face înainte de fierberea cu refluxare.

Hidrocarburile aromatice și piridina nu se oxidează complet. Unele substanțe organice foarte volatile pot scăpa oxidării datorită evaporării. Compușii alifatici cu lanț neramificat sunt oxidați eficient în prezență de acid sulfuric și sulfat de argint.

2.3. DETERMINAREA CONSUMULUI BIOCHIMIC DE OXIGEN^(6, 9)

Este o metodă de determinare a consumului biochimic de oxigen (CBO), care dă indicații asupra conținutului aproximativ de substanțe organice, degradabile pe cale biologică, prezente în apă.

Metoda se aplică atât apelor de suprafață și apelor uzate care conțin microorganisme; în acest din urmă caz se impune însămânțarea cu microorganisme a probelor de apă.

Determinarea consumului biochimic de oxigen se efectuează pe probe ca atare, atunci când valoarea acestui consum este până la 6 mg/L. În cazul probelor de apă cu valori ale consumului biochimic de oxigen mai mari, probele se vor dilua corespunzător.

În funcție de scopul urmărit, de caracterul probei și de indicațiile organului de gospodărire a apelor, determinarea CBO se poate face pentru apa brută, pentru apa limpezită prin sedimentarea suspensiilor sau pentru apa filtrată. În primul caz se urmărește obținerea de indicații asupra conținutului total de substanțe solubile și insolubile consumatoare de oxigen în cursul oxidării biologice: în cazul apei filtrate se obține numai consumul de oxigen corespunzător substanțelor dizolvate.

Consumul biochimic de oxigen (CBO) reprezintă cantitatea de oxigen care se consumă pentru degradarea oxidativă de către microorganisme a substanțelor organice conținute într-un L de apă.

S-a stabilit convențional ca determinarea consumului biochimic de oxigen să se efectueze pentru o perioadă de incubare de mai multe zile (CBO_n), dar de regulă de 5 zile $\pm$ 6 ore (CBO₅). Consumul biochimic de oxigen se exprimă în mg/L.

Determinarea consumului biochimic de oxigen trebuie efectuată imediat după prelevarea probei de apă, în special dacă aceasta conține microorganisme.

Dacă proba de apă nu poate fi analizată imediat după prelevare, ea trebuie păstrată la o temperatură de 0 ... 4°C, dar pe o perioadă nu mai mare de 24 h.

Nu se admite adăugarea de substanțe pentru conservarea probelor de apă (inhibitori ai proceselor biochimice).

Pentru prepararea soluțiilor și efectuarea analizelor, se folosesc reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă.

Pentru prepararea soluțiilor și a apei de diluție, se folosește apă distilată cu următoarele caracteristici:

- total lipsită de substanțe organice;
- practic lipsită de clor activ și substanțe inhibitoare;
- concentrația ionilor de cupru max. 0,01 mg/L.

Principiul metodei

Consumul biochimic de oxigen rezultă din diferența între concentrațiile oxigenului dizolvat în proba supusă analizei la începutul și la sfârșitul perioadei de incubare. Incubarea probelor de apă ca atare, saturate în oxigen sau a probelor diluate în proporții convenabile cu apă de diluție saturată în oxigen și înșămânțate (dacă este cazul), se realizează la temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ și la întuneric pe o perioadă de 5 zile $\pm$ 6 ore.

Diluarea probei se face în cazul apelor cu conținut mare de substanțe organice, respectiv pentru care s-ar înregistra în cele 5 zile de incubare un consum biochimic de oxigen mai mare decât 70 % din concentrația de oxigen dizolvat la saturație, existentă inițial în proba analizată.

Reactivi

a. Reactivi pentru ajustarea pH-ului

- Acid sulfuric 1 N;
- Albastru de bromtimol, soluție 0,1 %;
- Hidroxid de sodiu, soluție 1 N.

b. Reactivi pentru pregătirea probelor de apă

- Acid acetic: se diluează cu apă acid acetic glacial ($d = 1,049 \text{ g/mL}$) în raport de 1 : 1;
- Amidon (indicator), soluție 1 %;
- Azot gazos;
- Iodură de potasiu, soluție 10 %;
- Iod, soluție standard: se dizolvă 1,27 g iod și 20 g iodură de potasiu în apă într-un balon cotat de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. Soluția se lasă în repaus 24 h înainte de întrebuințare și se păstrează în sticlă brună. 1 mL soluție standard de iod corespunde la 0,08 mg O_2 ;
- Sulfid de sodiu, soluție 0,01 N: 1,26 g sulfid de sodiu se dizolvă în apă în balon cotat de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. Soluția se utilizează proaspăt preparată.

c. Reactivi pentru prepararea apei de diluție

- Clorură de calciu, soluție: 27,5 g clorură de calciu anhidră se dizolvă în apă în balon cotat de 1000 mL și se aduce la semn cu apă;
- Clorură de fier(III), soluție: 0,25 g clorură de fier(III) hexahidratată ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) se dizolvă în apă în balon cotat de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. Pentru a evita precipitarea fierului sub formă de hidroxid, soluției respective i se va adăuga acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) până la o valoare a pH-ului ≥ 2 ;
- Fosfați, soluție tampon: 8,5 dihidrogenofosfat de potasiu (KH_2PO_4), 21,75 g hidrogenofosfat de potasiu (K_2HPO_4), 33,4 g hidrogenofosfat de sodiu heptahidratat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) și 1,7 g clorură de amoniu se

dizolvă în apă în balon cotate de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. pH-ul acestei soluții trebuie să fie 7,2;

- Sulfat de magneziu, soluție: 22,5 g sulfat de magneziu heptahidratat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) se dizolvă în apă în balon cotate de 1000 mL și se aduce la semn cu apă.

d. Reactivi pentru testul de verificare

- Soluție de glucoză – acid glutamic, substrat standard: se dizolvă separat în apă 150 mg glucoză ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) și 150 mg acid glutamic ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$). Ambele substanțe vor fi uscate în prealabil la 105°C timp de 3 h și apoi răcite în exsicator. Se amestecă cele două soluții în balon cotate de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. Soluția se folosește proaspăt preparată sau se păstrează în congelator în porții de câte 20 mL.

Apa de diluție

La 1000 mL apă distilată cu temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, se adaugă câte 1 mL din fiecare din reactivii pentru prepararea apei de diluție. pH-ul soluției se aduce la 7 ... 7,2.

Prin soluție se barbotează aer curat, până la saturare cu oxigen (concentrația oxigenului la saturație pentru 20°C este circa 9 mg/L). Apa de diluție se prepară în ziua folosirii și se păstrează ferită de lumină, într-un vas curat, utilizat numai în acest scop.

Material de însămânțare

Însămânțarea trebuie să asigure probei un număr de bacterii suficient de mare pentru ca oxidarea biochimică să aibă un start rapid, dar nu trebuie să introducă în proba de apă (ca atare sau diluată), o cantitate semnificativă de substanțe organice care să denatureze CBO_5 al probei.

Ca material de însămânțare se folosește apă uzată menajeră. Pentru a obține un material de însămânțare cu caracteristici aproximativ constante se

poate aplica următorul tratament: se lasă apa menajeră proaspătă într-un vas deschis timp de 24 h la 20°C, apoi se filtrează prin hârtie de filtru calitativă sau prin vată, spălată în prealabil cu apă.

Materialul de însămânțare astfel preparat poate fi folosit timp de 4 ... 6 zile cu condiția păstrării sale la 0 ... 4°C și la întuneric.

Pentru ape uzate industriale, dacă este posibil, se recomandă însămânțarea cu efluentul unei instalații de epurare biologică, industrială sau de laborator, alimentată cu respectivele ape uzate, efluent care conține microorganisme adaptate, pentru degradarea substanțelor organice impurificatoare, specifice apei uzate de analizat. Însămânțarea se poate face și cu apă de râu recoltată la circa 5 km în aval de descărcarea apelor uzate ce urmează a fi analizate. Aceste materiale de însămânțare vor fi supuse tratamentului descris mai sus pentru apa uzată menajeră.

Pentru probe se recomandă ca însămânțarea să se facă astfel încât să se asigure o concentrație aproximativ constantă și egală de bacterii în diferite diluții ale aceleiași probe.

Stabilirea corectă a dozei de material de însămânțare se face astfel încât aportul său la CBO₅ să fie cuprins între 0,3 ... 1,0 mg O₂. Așadar, pentru a putea aprecia doza necesară (mL/L) pentru o probă se va determina în prealabil CBO₅ al materialului de însămânțare.

Stabilirea aproximativă a dozelor de material de însămânțare se poate face ținând cont de valoarea oxidabilității acestuia, valorile dozelor fiind, pentru diferitele materiale de însămânțare de: 1 ... 5 mL/L pentru efluent epurat biologic și 10 ... 20 mL/L pentru apă de râu.

OBSERVAȚIE: Manipularea materialului de însămânțare se face cu precauție, dat fiind riscul infectării cu germeni patogeni. Este indicat a se adopta normele de lucru din practica bacteriologică.

Materiale

- Flacoane de incubare, din sticlă, cu dop șlefuit, de 100 ... 300 mL, dar de preferință de circa 300 mL, cu volumul determinat cu precizie de 0,1 mL;
- Incubator termoreglabil pentru temperatura de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, în care nu pătrunde lumina;
- Tuburi de sifonare, din sticlă sau cauciuc;
- Vase de sticlă cu capacitatea de 10 ... 50 mL.

Prelevarea și pregătirea probelor de apă

Ajustarea pH-ului

Probele de apă al căror pH nu este 6,5 ... 8,5, se neutralizează cu hidroxid de sodiu sau acid sulfuric, al căror volum se stabilește pe baza unei titrări separate în prezență de albastru de bromtimol ca indicator. În cazul probelor diluate, se recomandă măsurarea pH-ului probei diluate (diluția cea mai mică) și dacă este cazul, neutralizarea probei diluate, nu a probei ca atare (vezi anexa A).

Eliminarea interferențelor

În determinarea CBO_5 interferă substanțele anorganice consumatoare de oxigen prin reacții chimice și substanțele toxice inhibitoare ale activității microbiene, inclusiv clorul activ. Substanțele interferente se îndepărtează în modul descris mai jos.

Îndepărtarea clorului activ

Probele de apă care conțin clor activ se tratează cu sulfat de sodiu.

Cantitatea de sulfit de sodiu necesară se stabilește astfel: la 100 mL probă se adaugă 10 mL soluție iodură de potasiu și 10 mL acid acetic. Se titrează cu soluție de sulfit de sodiu, în prezența soluției de amidon ca indicator, până la dispariția culorii albastre.

Cantitatea de sulfit de sodiu care trebuie adăugată în proba de apă de analizat este aceea calculată în urma titrării.

În cazul apelor cu conținut mic de clor activ (până la aproximativ 0,5 mg/L) este suficient să se lase proba în repaus timp de 2 h, timp în care clorul activ dispare.

Îndepărtarea substanțelor anorganice

Eliminarea interferenței substanțelor anorganice consumatoare de oxigen pe cale chimică (prezența acestora mărește rezultatul determinării CBO₅) se realizează prin aerare intensă timp de 14 ... 15 minute, pentru atingerea saturației în oxigen și lăsarea în repaus timp de 2 h după care se poate efectua analiza CBO₅.

Probele de apă care conțin bioxid de sulf, hidrogen sulfurat sau sulfuri, se acidulează cu acid sulfuric la pH = 3 și se barbotează cu azot gazos, în bule fine, timp de 30 de minute. Pentru analiza CBO₅, pH-ul probei astfel tratate se corectează la 6,5 ... 8,5.

Verificarea eliminării interferenței consumatorilor chimici de oxigen se face determinând consumul imediat de oxigen dizolvat (CIOD) astfel: 100 ... 250 mL probă se titrează cu soluție standard de iod în prezență de soluție de amidon ca indicator, până la apariția colorației albastre: CIOD al probei care poate fi supusă analizei CBO₅ nu trebuie să depășească 0,1 mg/L.

Îndepărtarea substanțelor toxice inhibitoare

În cazul probelor de apă care conțin substanțe toxice, care inhibă activitatea microbiană, rezultatele testului CBO₅ nu sunt concludente. Efectul unor substanțe inhibitoare poate fi diminuat sau eliminat prin diluarea probei.

Acest efect se constată prin creșterea valorilor CBO obținute la mărirea treptată a gradului de diluție. În cazul obținerii, peste un anumit grad de diluție, a unor valori ale CBO semnificative și apropiate, acestea vor fi cele luate în considerare.

Întrucât fiecare apă uzată care conține substanțe toxice constituie un caz particular, îndepărtarea substanțelor toxice se recomandă a se efectua în măsura în care sunt disponibile metode adecvate pentru aceasta.

Alte pregătiri

Probele de apă suprasaturate cu oxigen dizolvat se agită în vas deschis până se atinge valoarea corespunzătoare saturației la 20°C (9,02 mg O₂/L).

Dacă apa uzată brută conține suspensii, a căror prezență reduce precizia analizei și dacă nu se specifică altfel, determinarea CBO₅ se efectuează pe proba decantată sau filtrată. Pentru separarea suspensiilor prin decantare, proba de apă se omogenizează, se transvazează într-un cilindru de 1 sau 2 L și se lasă în repaus o oră. După aceea, se sifonează cu grijă supernatantul până la circa 5 cm deasupra sedimentului. Proba sifonată se omogenizează și poate fi supusă analizei.

OBSERVAȚII:

1. Orice pregătire a probelor de apă trebuie menționată în buletinul de analiză.
2. Volumele de reactivi adăugate probelor de apă în cadrul diferitelor pregătiri efectuate se notează și se iau în considerare în calculul rezultatelor.

Mod de lucru

1. Determinarea CBO₅ pe probe de apă nediluate (pentru probele al căror consum biochimic de oxigen în perioada de incubare este până la maximum 70 %, din concentrația de oxigen dizolvat existent inițial în probă).

Determinarea fără diluție se aplică la probele de apă care au un CCO sau un consum de permanganat de potasiu ($\text{mg KMnO}_4 / \text{L}$) până la 10 ... 15 mg/L și pentru care se scontează un CBO_5 până la max. 6,0 mg/L .

Se controlează pH-ul probei de apă, apoi proba se supune aerării până se obține concentrația de oxigen la saturație pentru 20°C. La 1 L probă se adaugă câte 1 mL din fiecare dintre soluțiile preparate și dacă este cazul, se adaugă material de însămânțare; pentru probele care sunt efluenți ai unui proces de epurare biologică, pentru apa uzată menajeră sau pentru ape de suprafață, nu este necesară însămânțarea.

Proba astfel pregătită se omogenizează și se introduce în trei flacoane de incubare care se umplu complet (transvazarea se face prin sifonarea probei). Se închid flacoanele cu dopurile, evitând prinderea de bule de aer în flacoane. Într-unul din flacoane se determină concentrația inițială de oxigen dizolvat și se notează rezultatul. Celelalte două flacoane se introduc în incubator și se mențin la temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ și la întuneric timp de 5 zile $\pm$ 6 ore. Se recomandă ca, pentru menținerea etanșeității pe parcursul perioadei de incubare, dopul și parte din gâtul flaconului să fie parafinate sau cufundate într-o cuvă cu apă distilată plasată în termostat (flacoanele fiind răsturnate).

După perioada de incubare, se determină concentrația de oxigen dizolvat rămas în probă (media aritmetică a celor două rezultate).

Diferența dintre concentrația de oxigen dizolvat a probei care nu a fost supusă incubării (la începutul perioadei de incubare) și media concentrațiilor de oxigen dizolvat în probele ținute la incubare timp de 5 zile reprezintă CBO_5 al probei analizate.

În cazul în care probei de apă i s-a adăugat și material de însămânțare, CBO_5 al apei de analizat se obține din valoarea calculată ca mai sus din care se scade CBO_5 aferent materialului de însămânțare.

2. Determinarea CBO_5 pe probe de apă diluate (pentru probele nediluate al căror consum biochimic de oxigen în perioada de incubare depășește 70 % din concentrația de oxigen dizolvat existent inițial în probă).

Diluția – factorul de diluție – (raportul $1000/V_p$, în care V_p reprezintă volumul de apă de analizat, în mL, existent în 1000 mL amestec) va fi cu atât mai mare cu cât impurificarea apei de analizat este mai pronunțată, impurificare estimată după valoarea CCO sau a consumului de permanganat (vezi anexa A).

În alegerea rezultatelor optime, dintre cele obținute pentru diferitele diluții efectuate, se folosesc următoarele criterii: consumul de oxigen în perioada de incubare ($\text{OD}_0 - \text{OD}_5$) trebuie să depășească 2 mg/L pentru a fi considerat semnificativ, iar concentrația de oxigen dizolvat rămas în probă după incubare (OD_5) trebuie să fie de cel puțin 1 mg/L.

Volumul minim de probă (V_p) luat pentru efectuarea unei diluții trebuie să fie de 100 mL. Dacă este necesară o diluție mai mare (raportul $1000/V_p > 100$) se fac diluții ale probei de analizat în mai multe trepte, astfel încât să nu se ia în lucru mai puțin de 10 mL de probă diluată. Pentru prepararea unei diluții, se pregătește apa de diluție și se aduc la 20°C atât apa de diluție cât și proba. Se introduce într-un balon cotat de 1000 mL volumul V_p (mL), de probă ales, potrivit recomandărilor de mai sus (vezi și tabelul din anexa A). Se sifonează apoi în balon apă de diluție. Se verifică pH-ul amestecului (se va corecta dacă nu corespunde și, dacă este cazul, se adaugă o doză adecvată de material de însămânțare. Volumul soluției de probă se aduce la semn cu apă de diluție și se omogenizează prin răsturnarea balonului de câteva ori.

Proba astfel preparată se sifonează în trei flacoane de incubare care se umplu complet. Se verifică să nu fie prinse bule de aer în flacoane după montarea dopurilor. Două dintre flacoane se introduc imediat în incubator,

iar în al treilea se determină concentrația inițială de oxigen dizolvat și se notează rezultatul. Pentru etanșarea flacoanelor în perioada de incubare.

După perioada de incubare de 5 zile, se determină concentrațiile de oxigen dizolvat rămas în probe și se calculează media aritmetică a rezultatelor.

Se determină în același timp CBO₅ al apei de diluție neînsămânțate (CBO₅^d), pe două sau trei probe în paralel. Pentru o apă de diluție de bună calitate, se înregistrează valori ale CBO₅ de 0,1 ... 0,5 mg/L.

Se va determina de asemenea CBO₅ al materialului de însămânțare (CBO₅ⁱ).

Calcul

Consumul biochimic de oxigen (CBO₅) se exprimă în mg/L și se calculează diferit pentru probele de apă nediluate, respectiv pentru cele diluate.

În cazul probelor de apă nediluate consumul biochimic de oxigen (CBO₅) se calculează cu relația:

$$(CBO_5) = (OD_0 - OD_5) - \frac{V_i}{1000} CBO_5^i \quad (\text{mg/L})$$

în care:

OD₀ - concentrația de oxigen dizolvat a probei la începutul perioadei de incubare, în mg/L;

OD₅ - concentrația de oxigen dizolvat a probei la sfârșitul perioadei de incubare (media aritmetică), în mg/L;

V_i - volumul de material de însămânțare adăugat probei de analizat, în mL/L;

CBO₅ⁱ - consumul biochimic de oxigen al materialului de însămânțare, în mg/L.

OBSERVAȚIE: Raportul dintre volumul de apă, după adăugarea soluțiilor nutritive și a materialului de însămânțare și volumul probei inițiale (1 L) este foarte apropiat de valoarea 1; de aceea nu a fost introdus în formula de calcul.

În cazul probelor de apă diluate:

$$CBO_5 = \frac{1000}{V_p} \cdot [(OD_0 - OD_5) - \frac{1000 - V_p}{1000} \cdot CBO_5^d - \frac{V_i}{1000} \cdot CBO_5^i] \quad (\text{mg/L})$$

în care:

OD_0 - concentrația de oxigen dizolvat a probei diluate la începutul perioadei de incubare, în mg/L;

OD_5 - concentrația de oxigen dizolvat a probei diluate la sfârșitul perioadei de incubare (media aritmetică), în mg/L;

V_p - volumul apei de analizat conținut în 1000 mL de amestec, în mL/L;

V_i - volumul de material de însămânțare adăugat la 1000 mL de amestec, în mL/L;

CBO_5^d - consumul biochimic de oxigen al apei de diluție, în mg/L;

CBO_5^i - consumul biochimic de oxigen al materialului de însămânțare, în mg/L.

Rezultatele se rotunjesc conform datelor prezentate în tabelul 8.

Test de verificare cu substrat standard

Cu ajutorul acestui test, se efectuează un control general al metodei, verificându-se în același timp activitatea materialului de însămânțare, calitatea apei de diluție și rigurozitatea analistului.

Testul decurge după cum urmează: se prepară soluția de testare din 15 mL soluție standard de glucoză – acid glutamic și V_i mL de material de însămânțare, care se introduc într-un balon cotate de 1000 mL, apoi se adaugă

apă de diluție până la semn și se omogenizează. Se umple trei flacoane de incubare și se determină valoarea CBO₅.

Valoarea CBO₅ obținută pentru soluția standard trebuie să fie cuprinsă între 207 și 242 mg/L.

ANEXA A

INDICAȚII PENTRU DILUAREA PROBELOR

A.1. Pentru o probă cu CBO₅ necunoscut, dar al cărei conținut de substanțe organice (oxidabilitate) evaluat prin CCO sau prin consumul de permanganat a fost determinat, se poate adopta următoarea formulă de calcul pentru stabilirea orientativă a diluției maxime (D_{max.}) în efectuarea testului CBO₅:

$$D_{\max} = \frac{\text{CCO (mg/L)}}{4,5}$$

sau, în cazul când conținutul de substanțe organice nu poate fi evaluat prin CCO:

$$D_{\max} = \frac{\text{Consum de KMnO}_4 \text{ (mg KMnO}_4\text{/L)}}{4,5}$$

În afară de diluția maximă, vor fi efectuate și alte două ... patru diluții mai mici, care vor reprezenta 75, 50, 25 și 10 % din valoarea calculată ca mai sus.

Exemplu: Pentru o apă uzată orășenească cu un CCO de 1125,0 mg/L, diluția maximă în testul CBO₅ rezultă din:

$$D_{\max.} = \frac{1125}{4,5} = 250$$

În acest caz, pentru a obține 1000 mL de amestec diluat se utilizează relația:

$$V_p = \frac{1000}{250} = 4,0 \text{ mL apă uzată.}$$

$$D_x = 0,75 \cdot D_{\max} = 0,75 \cdot 250 = 187,5 \approx 188$$

Rezultă așadar un necesar de: $V_p \approx \frac{1000}{188} = 5,3 \approx 5 \text{ mL}$ apă uzată pentru a obține

1000 mL amestec diluat.

A.2. În cazul când se cunoaște cu aproximație valoarea CBO_5 a apei analizate, diluția necesară poate fi aleasă pe baza datelor orientative din tabelul 8.

Tabel 8. Datelor orientative pentru alegerea diluției atunci când se cunoaște cu aproximație valoarea CBO_5

Factorul de diluție (1000/V_p)	Volumul de probă necesar pentru a obține 1000 mL amestec diluat (mL)	Domeniul de valori CBO_5 (mg/L)	Rotunjire a admisă (mg/L)
0	1000	0 ... 6	0,1
2	500	4 ... 12	0,2
5	200	10 ... 30	0,5
10	100	20 ... 60	1,0
20	50	40 ... 120	2,0
50	20	100 ... 300	5,0
100	10	200 ... 600	10,0
200	5	400 ... 1200	20,0
500	2	1000 ... 3000	50,0
1000	1	2000 ... 6000	100,0
2000	0,5	4000 ... 12000	100,0
10000	0,1	20000 ... 60000	100,0

OBSERVAȚII:

1. Pentru probele cu factor de diluție între 2 și 100, diluția se efectuează într-o singură treaptă.
2. Pentru probe cu factor de diluție peste 100, diluția se efectuează în două sau mai multe trepte.

2.4. DETERMINAREA REZIDUULUI FIX^(6, 10)

Prin reziduu fix se înțelege totalitatea substanțelor organice și anorganice dizolvate în apă, stabile la temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Precizia metodei este de $\pm 10 \text{ mg/L}$.

Din proba de apă, se ia în lucru o cantitate care să conțină un reziduu de 25 ... 250 mg.

În cazul când proba de apă de analizat este tulbure, aceasta se filtrează prin hârtie de filtru cu porozitate fină sau prin filtru cu membrană, fiert în prealabil timp de 5 ... 10 minute în apă distilată, sau se centrifughează cu 3000 ... 4000 de rotații/minut timp de 15 minute, folosindu-se supernatantul decantat.

Principiul metodei

Proba de apă filtrată sau centrifugată se evaporă pe baia de apă, iar reziduuul de la evaporare se usucă în etuvă la $105 \pm 2^\circ\text{C}$, până la masă constantă.

Mod de lucru

Din proba de apă pregătită, se măsoară volumul necesar (circa 500 mL) pentru analiză, într-un balon cotat.

Într-o capsulă de platină, cuarț sau porțelan, adusă în prealabil la masă constantă prin încălzire la $105 \pm 2^\circ\text{C}$, se introduce apă de analizat, din balonul cotat, în porțiuni mici și se evaporă, având grijă ca în timpul evaporării nivelul apei din capsulă să nu treacă de jumătate din înălțimea capsulei.

Balonul golit se clătește de câteva ori cu apă distilată, apele de spălare aducându-se de asemenea în capsulă.

Reziduul obținut la evaporare se usucă în etuvă la $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 2 ... 4 ore, se răcește în exsicator și se cântărește imediat.

Se repetă operațiile de uscare, răcire și cântărire până la masa constantă.

Diferența dintre masa capsulei cu reziduu și masa capsulei goale reprezintă reziduul fix din probă.

Calcul

Reziduul fix se exprimă în mg/L și se calculează cu ajutorul formulei:

$$\text{Reziduu fix} = \frac{m \cdot 1000}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

m - masa reziduului din capsulă, în mg,

V - volumul probei de apă luate în lucru, în mL.

2.5. DETERMINAREA CLORULUI REZIDUAL^(11, 12)

Această determinare stabilește metodele de determinare a clorului rămas în exces în apa potabilă minimum 30 minute după procesul de clorizare a apei.

Prin clor rezidual se înțelege:

- clor rezidual liber, sub formă de clor elementar (Cl_2), acid hipocloros (HOCl) sau hipoclorit;
- clorul rezidual legat sub formă de cloramină T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{NSNa}$) sau dicloramină T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{NS}$);
- clorul rezidual total, format din clorul rezidual liber și clorul rezidual legat.

Determinarea clorului rezidual se poate face prin două metode:

- metoda cu ortotolidină – arsenit;
- metoda cu metilorange.

Sensibilitatea ambelor metode este de 0,01 mg Cl_2/L .

La efectuarea analizei se vor folosi reactivi de calitate p.a. sau de calitate echivalentă și apă bidistilată în mediu alcalin, în text apă.

Recoltarea probelor de apă se face după 2 minute de la deschiderea robinetului.

În cazul în care, analiza clorului rezidual nu se poate face imediat, probele de apă se iau în butelii de sticlă cu dop șlefuit. Buteliile de sticlă vor fi umplute astfel încât să nu rămână aer sub dop și se vor transporta în ladă termostată cu gheață.

Analiza se va efectua imediat după deschiderea dopului buteliei de sticlă și la cel mult o oră de la recoltarea probei.

METODA CU ORTOTOLIDINĂ - ARSENIȚ

Principiul metodei

Clorul rezidual formează cu ortotolidina o colorație galbenă, a cărei intensitate este direct proporțională cu concentrația clorului rezidual și se compară cu aceea a unei soluții etalon de culoare de cromat - bicromat.

Intensitatea colorației galbene fiind influențată de temperatura și de timpul de reacție, pentru fixarea culorii, în soluție se adaugă arsenit de sodiu.

Analiza se efectuează la temperatura de 20°C.

Reactivi

- Arsenit de sodiu, soluție: 5 g metaarsenit de sodiu (NaAsO_2) se dizolvă în apă, într-un balon cotate de 1000 mL, aducându-se cu apă până la semn. În lipsă de metaarsenit de sodiu, soluția se poate prepara astfel: 3,61 g trioxid de arsen (As_2O_3) se introduc într-o capsulă de porțelan, care conține 5,5 g carbonat de sodiu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) dizolvat în circa 50 mL apă. Capsula se ține pe baia de apă, la 90°C, timp de 1 ... 2 ore, agitând din timp în timp. După răcire, conținutul capsulei se trece, cantitativ, într-un balon cotate de 1000 mL și se aduce la semn cu apă. Soluția astfel obținută se păstrează în butelii de polietilenă.
- Soluții tampon de fosfați:
 - a) Soluție tampon A: 22,86 g hidrogen ortofosfat secundar de sodiu ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) și 46,16 g hidrogen ortofosfat primar de potasiu (KH_2PO_4), uscate, în prealabil, la 105°C timp de 12 ore și păstrați în exsicator, se introduc într-un balon cotate de 1000 mL și se aduce la semn cu apă.
 - b) Soluție tampon B: 200 mL soluție tampon A se filtrează într-un balon cotate de 1000 mL, aducându-se până la semn cu apă.

- Ortotolidină, soluție: 1,35 g diclorhidrat de ortotolidină se dizolvă în 500 mL apă. Se adaugă sub agitare continuă, un amestec format din 150 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) și 350 mL apă. Soluția astfel obținută se păstrează în butelii de sticlă cu dop șlefuit de culoare brună.
- Soluție etalon de cromat - bicromat: 1,55 g bicromat de potasiu și 4,65 g cromat de potasiu se introduc într-un balon cotat de 1000 mL, se dizolvă în soluție tampon B de fosfat și se aduce până la semn tot cu soluție tampon B. Din această soluție se iau 100 mL și se diluează până la 1000 mL cu soluție tampon B de fosfat. Colorația soluției etalon diluate corespunde unei culori date de $1 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$.

Pregătirea scării etalon de comparare cromat - bicromat

Soluția etalon diluată de cromat - bicromat se repartizează în tuburi Nessler sau în eprubete colorimetrice de câte 100 mL, conform tabelului de mai jos, completându-se până la 100 mL cu soluție tampon B de fosfat.

Tabel 9. Prepararea soluțiilor etalon de cromat – bicromat

Soluție cromat – bicromat (mL)	Clor (Cl_2) (mg/ L)	Soluție cromat – bicromat (mL)	Clor (Cl_2) (mg/ L)
1	0,01	35	0,35
2,5	0,025	40	0,40
5	0,05	45	0,45
7,5	0,075	50	0,50
10	0,10	60	0,60
15	0,15	70	0,70
20	0,20	80	0,80
25	0,25	90	0,90
30	0,30	100	1,00

Tuburile Nessler sau eprubetele colorimetrice, din scara etalon de comparare, închise cu dopuri de plută parafinate, pot fi utilizate timp de 6 luni, dacă în soluții n-au apărut suspensii.

OBSERVAȚIE: În cazul determinărilor efectuate pe teren, soluția etalon poate fi repartizată și în eprubete de 10 ... 20 mL, cu condiția ca și pentru soluția de analizat să se utilizeze eprubete identice.

Modul de lucru

În trei tuburi Nessler sau trei eprubete colorimetrice, identice cu cele care formează scara etalon de comparare, notate cu I, II și III, se introduc reactivii în ordinea de mai jos, procedându-se după cum urmează:

În tubul sau în eprubeta I, se introduc 5 mL soluție de ortotolidină și 90 mL apă de analizat. Se agită și se adaugă, în maximum 5 secunde, 5 mL soluție de arsenit de sodiu. Se agită din nou și se compară imediat cu scara etalon, direcția de privire fiind de sus în jos.

Valoarea găsită se notează cu A și se reprezintă concentrația în clor rezidual liber plus eventualele culori interferente.

În tubul sau în eprubeta II, se introduc 5 mL soluție de arsenit de sodiu și 90 mL apă de analizat. Se agită, se adaugă imediat 5 mL soluție de ortotolidină și după o nouă agitare se compară cu scara etalon. Valoarea găsită se notează cu B₁ și se reprezintă valoarea culorilor interferente, imediat după reacție. După exact 5 minute, se compară din nou cu scara etalon. Valoarea găsită se notează cu B₂ și reprezintă valoarea culorilor interferente după 5 minute de la reacție.

În tubul sau în eprubeta III, se introduc 5 mL soluție de ortotolidină și 95 mL apă de analizat. Se agită și după exact 5 minute se compară cu scara etalon. Valoarea găsită se notează cu C și reprezintă concentrația în clor rezidual total, plus culorile interferente.

Calcul

Conținutul de clor rezidual liber, clor rezidual total și clor rezidual legat, în mg Cl₂/L, se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\text{Clor rezidual liber} = A - B_1$$

$$\text{Clor rezidual total} = C - B_2$$

$$\text{Clor rezidual legat} = (C - B_2) - (A - B_1).$$

METODA CU METILORANGE

Principiul metodei

În mediu acid, indicatorul metilorange este decolorat de către clorul rezidual. Decolorarea este proporțională cu conținutul de clor rezidual și se apreciază colorimetric.

Determinarea se efectuează la temperatura de 20°C.

Reactivi

- Acid sulfuric (d = 1,84 g/mL); diluat 1 + 3;
 - Bromură de potasiu, soluție 1 %;
 - Metilorange, soluții:
 - a) Soluția A: 0,46 g metilorange se introduc într-un balon cotat de 1000 mL și se completează până la semn cu apă.
 - b) Soluție B: 100 mL soluție A de metilorange se aduc într-un balon cotat de 1000 mL și se completează, până la semn cu apă.
- 1 mL soluție B corespunde la 0,01 mg Cl₂.

Modul de lucru

100 mL apă de analizat se introduc într-un vas Erlenmeyer de 200 mL. Se adaugă 0,5 mL acid sulfuric și se titrează cu soluție de metilorange

picătură cu picătură, până la virarea culorii soluției în roz, care persistă 2 minute.

Volumul soluției de metilorange utilizat la titrare, în mL, se notează cu V_1 .

În continuare, în vasul Erlenmeyer se adaugă 0,5 mL soluție de bromură de potasiu. În cazul când soluția se decolorează, aceasta se titrează cu soluție B de metilorange până la o nouă apariție a culorii roz, care persistă timp de 2 minute.

Volumul soluției de metilorange utilizat la această titrare, în mL, se notează cu V_2 .

În paralel cu proba de analizat se va efectua în mod identic o probă martor cu apă bidistilată în locul probei de apă; în cazul unui consum de soluție de metilorange se va ține seama de acest lucru în calcul, scăzându-se volumul soluției de metilorange consumat din volumele V_1 și V_2 .

Calcul

Conținutul de clor rezidual liber, clor rezidual legat și clor rezidual total, în mg Cl_2/L , se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\text{Clor rezidual liber} = \frac{V_1 \cdot 0,01}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

$$\text{Clor rezidual legat} = \frac{V_2 \cdot 0,01}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

$$\text{Clor rezidual total} = \frac{V_1 \cdot 0,01}{V} \cdot 1000 + \frac{V_2 \cdot 0,01}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

V_1 - volumul soluției B de metilorange, utilizat la prima titrare, în mL;

V_2 - volumul soluției B de metilorange, utilizat la a doua titrare, în mL;

0,01 - masa de clor în mg (Cl_2), corespunzătoare la 1 mL soluție B de metilorange;

V - volumul probei de apă luate în analiză, în mL.

2.6. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE CLORURI^(11, 13)

Această determinare stabilește metodele de determinare a clorurilor din apa potabilă și anume:

- Metoda mercurimetrică, pentru conținuturi de cloruri de maximum 10 mg Cl⁻ /L.
- Metoda argentometrică, pentru conținuturi de cloruri de 10 ... 250 mg Cl⁻ /L.

Reactivii folosiți la analize trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă dacă nu se specifică altfel.

Pentru prepararea soluțiilor de reactivi și efectuarea analizelor, se folosește apă bidistilată obținută în instalație de sticlă, în text - apă.

Cântărirea substanțelor necesare preparării soluțiilor pentru titrare se face cu precizie de 0,0002 g, dacă nu se specifică altfel.

Probele de apă se iau în vase de sticlă sau de material plastic.

În cazul în care proba prezintă turbiditate, ea se va filtra prin hârtie de filtru cu porozitate mică, spălată în prealabil cu apă fierbinte.

Pentru alegerea metodei de analiză se efectuează o determinare calitativă, după cum urmează: într-o eprubetă se introduc 5 mL apă de analizat, se adaugă 3 picături de soluție de azotat de argint 10 % și se agită. Conținutul aproximativ de cloruri se determină după gradul de turbiditate sau după aspectul precipitatului format, conform tabelului 10.

Tabelul 10. Conținutul aproximativ de cloruri determinat după gradul de turbiditate sau după aspectul precipitatului format

Aspectul probei	Conținutul aproximativ de cloruri, (mg Cl ⁻ /L)
Opalescență slabă	până la 10
Opalescență mare	peste 10 până la 50
Flocoane ce nu sedimentează imediat	peste 50 până la 100
Sediment alb, voluminos	peste 100

METODA MECURIMETRICĂ

Principiul metodei

Se aduce proba de apă la pH = 2,5 și se titrează clorurile cu azotat de mercur(II) în prezența indicatorului mixt (difenilcarbazonă - albastru de brom-fenol). Punctul final al titrării este dat de apariția unui complex de culoare albastru-violet, format între difenilcarbazonă și excesul de ioni de mercur.

Eliminarea substanțelor interferente

La determinarea clorurilor interferează bromurile, iodurile, fluorurile, colorația apei peste 30 grade culoare, sulfurile și sulfiții prezenți în proba de apă.

Bromurile, iodurile și fluorurile se titrează împreună cu clorurile dar, fiind rar prezente sau în cantități foarte mici în apa potabilă, se include conținutul lor în cel al clorurilor.

Îndepărtarea colorației apei peste 30 grade culoare se efectuează în modul următor: într-un vas conic de 100 mL se introduc 50 mL probă, se adaugă 3 mL soluție de sulfat de aluminiu și potasiu și se agită până la decolorarea amestecului; se lasă în repaus câteva minute, apoi se filtrează prin hârtie de filtru cu porozitate mică, spălându-se în final precipitatul cu 10

mL apă. Apa de spălare se colectează la proba filtrată, luându-se pentru analiză tot volumul de apă rezultat.

Îndepărtarea sulfurilor și sulfiților se efectuează în modul următor: la 50 mL probă de apă se adaugă 0,5 mL soluție 3 % de peroxid de hidrogen, se agită 1 min și se aduce la fierbere. Se lasă să se răcească și se prelucrează în continuare conform modului de lucru.

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) și 0,05 N;
- Azotat de mercur(II), soluție 0,0141 N: într-un balon cotate de 1000 mL se dizolvă 4,831 g azotat de mercur $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ în 25 mL apă acidulată cu 0,25 mL acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) și se aduce la semn cu apă. Se filtrează dacă este necesar. 1 mL soluție corespunde la 1 mg Cl^- . Soluția se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit. Factorul de corecție (f) a concentrației soluției de azotat de mercur se determină prin titrarea a 10 mL soluție de clorură de sodiu cu un conținut de 1 mg Cl^-/mL , diluată la 50 mL cu apă, cu soluție 0,0141 N de azotat de mercur(II). Factorul de corecție a concentrației soluției 0,0141 N de azotat de mercur(II) se calculează cu formula:

$$f = \frac{V}{V_1}$$

în care,

- V - volumul soluției de clorură de sodiu, în mililitri ($V = 10 \text{ mL}$);
- V_1 - volumul soluției 0,0141 N de azotat de mercur(II) consumat la titrare, în mL.

OBSERVAȚIE: Soluția de clorură de sodiu, se obține astfel: 1,6486 g clorură de sodiu, uscată la 105°C timp de 1 h, se dizolvă în apă într-un balon cotat de 1000 mL, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. 1 mL soluție de clorură de sodiu conține 1 mg Cl⁻.

- Hidroxid de sodiu, soluție 0,05 N.
- Sulfat dublu de aluminiu și potasiu, soluție: se dizolvă 125 g sulfat dublu de aluminiu și potasiu, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în circa 900 mL apă, se încălzește la 105°C, apoi sub agitare continuă, se adaugă treptat 55 mL amoniac soluție ($d = 0,90 \text{ g/mL}$), când precipită hidroxidul de aluminiu. După 1 h se separă sedimentul prin decantare și se spală cu apă până la eliminarea clorurilor din apele de spălare (verificare cu soluție de azotat de argint 1 %). Suspensia de hidroxid de aluminiu obținută se diluează la aproximativ 1000 mL. În momentul folosirii se agită suspensia.
- Indicator mixt, soluție: 0,5 g difenilcarbazonă și 0,05 albastru de brom-fenol se dizolvă în circa 75 mL alcool etilic 96 % și se diluează la 100 mL cu alcool etilic 96 %. Soluție se păstrează în sticlă brună și este stabilă timp de trei luni.
- Peroxid de hidrogen, soluție 3 % (apă oxigenată).

Mod de lucru

Într-un vas conic de 250 mL se introduc 50 mL probă de analizat pregătită sau întregul volum al probei tratate, apoi se adaugă 0,3 mL soluție indicator mixt și se agită vasul. Dacă apare o culoare albastru violet sau roșie se adaugă acid azotic 0,05 N cu picătura până la virajul culorii în galben, apoi se adaugă 1 mL acid azotic 0,05 N în exces; dacă apare o culoare galbenă sau portocalie se adaugă cu picătura soluție de hidroxid de sodiu până la virajul culorii în albastru violet, după care se adaugă cu picătura acid azotic 0,05 N până la virajul culorii în galben. Apoi se adaugă 1 mL acid azotic 0,05 N în exces.

Se titrează proba cu soluție de azotat de mercur(II) până la virajul culorii indicatorului de la galben la albastru violet.

În paralel, în același mod se efectuează o probă martor, folosind însă 50 mL apă, în locul probei de analizat.

Calculul și exprimarea rezultatului

Conținutul în cloruri se exprimă în miligrame ioni de clor pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Cloruri} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f \cdot c}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg Cl}^- / \text{L})$$

în care:

V_1 - volumul soluției 0,0141 N de azotat de mercur(II) folosit la titrarea probei, în mL;

V_0 - volumul soluției 0,0141 N de azotat de mercur(II) folosit la titrarea probei martor, în mL;

f - factorul de corecție a concentrației soluției 0,0141 N de azotat de mercur(II);

V - volumul probei de apă potabilă luat în lucru, în mililitri ($V = 50$ mL);

c - conținutul de ioni de clor, în miligrame, corespunzător la 1 mL soluție de azotat de mercur.

OBSERVAȚIE: Prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă, metoda se poate folosi și în cazul apelor cu un conținut mai mare de 10 mg Cl⁻/L.

Tabelul 11. Diferențe admise în cazul determinării conținutului de cloruri cu azotat de mercur

Conținut de cloruri (mg Cl ⁻ /L)	Diferențe admise (mg/L)	
	În același laborator	Între două laboratoare
până la 10	0,1	0,15

METODA ARGENTOMETRICĂ

Principiul metodei

Se aduce proba de apă la $\text{pH} = 8,3$ și se precipită clorurile prin titrare cu soluție de azotat de argint în prezența cromatului de potasiu ca indicator.

Punctul final al titrării este evidențiat de apariția precipitatului de cromat de argint colorat în roșu cărămiziu.

Eliminarea substanțelor interferente

La determinarea clorurilor interferează bromurile, iodurile, fluorurile, colorația apei (peste 30 grade culoare), sulfurile, sulfiții și ortofosfații.

Bromurile, iodurile, fluorurile, colorația apei, sulfurile și sulfiții se îndepărtează.

Ortofosfații duc la obținerea unor rezultate eronate dacă sunt prezenți în concentrații se depășesc 25 mg/L. În acest caz se folosește metoda mercurmetrică, iar pentru determinare se ia o probă diluată care să conțină maximum 10 mg Cl^-/L .

Reactivi

- Acid sulfuric 0,02 N.
- Azotat de argint, soluție: 4,791 g azotat de argint, mojarat și uscat la 40°C timp de 1 h, se dizolvă și se aduce la semn cu apă într-un balon cotelat de 1000 mL. 1 mL soluție corespunde la 1 mg Cl^- . Soluția se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit. Factorul de corecție (f) a concentrației soluției de azotat de argint se determină prin titrarea a 10 mL soluție de clorură de sodiu cu un conținut de 1mg Cl^-/mL , diluată la 50 mL apă, cu soluție de azotat de argint. Factorul de corecție a concentrației soluției de azotat de argint se calculează cu formula:

$$f = \frac{V}{V_1}$$

în care:

- V - volumul soluției de clorură de sodiu, în mL ($V = 10$ mL);
- V_1 - volumul soluției de azotat de argint consumat la titrare, în mL.
- Cromat de potasiu, soluție: 5 g cromat de potasiu se dizolvă în 20 mL apă și se adaugă soluție 0,4791 % de azotat de argint până la formarea unui precipitat roșu cărămiziu de cromat de argint. Se lasă amestecul în repaus la întuneric, timp de 24 h, soluția se filtrează și filtratul se aduce la 100 mL cu apă.
 - Fenolftaleină, soluție 1 % în alcool etilic 70 % vol.
 - Hidroxid de sodiu, soluție 0,02 N.
 - Peroxid de hidrogen, soluție 3 % (apă oxigenată).
 - Sulfat de aluminiu și potasiu, soluție.

Mod de lucru

Într-un vas conic de 100 mL se introduc 50 mL probă de analizat, sau volumul total de probă. Se adaugă două sau trei picături de soluție de fenolftaleină și se aduce la punctul de viraj al indicatorului, cu acid sulfuric sau cu soluție de hidroxid de sodiu, înregistrându-se volumul de reactiv adăugat.

Într-un alt vas conic de 100 mL se introduc 50 mL apă de analizat sau volumul total de probă și se adaugă volumul de acid sulfuric sau de soluție de hidroxid de sodiu determinat mai sus.

Se adaugă 1 mL soluție de cromat de potasiu, se așează vasul conic pe o hârtie albă și, agitând continuu, se titrează cu soluție de azotat de argint până la apariția culorii roșu-cărămiziu, persistente.

În paralel, se efectuează o probă martor ce conține 50 mL apă, în locul probei de analizat.

Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul în cloruri se exprimă în miligrame ioni de clor pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Cloruri} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f \cdot c}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg Cl}^- / \text{L})$$

în care:

- V_1 - volumul soluției de azotat de argint folosit la titrarea probei, în mL;
 V_0 - volumul soluției de azotat de argint folosit la titrarea probei martor, în mL;
 f - factorul de corecție a concentrației soluției de azotat de argint;
 V - volumul probei de apă potabilă luat în lucru, în mL ($V = 50$ mL);
 c - conținutul de ioni de clor, în miligrame, corespunzător la 1 mL soluție de azotat de argint.

OBSERVAȚII:

1. Prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă, metoda se poate folosi și în cazul apelor cu un conținut mai mare de 250 mg Cl⁻/L.
2. În cazul folosirii azotatului de argint soluție 0,1 N, formula de calcul este:

$$\text{Cloruri} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f \cdot 35,46}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg Cl}^- / \text{L})$$

în care,

- 35,46 - conținutul de ioni de clor, în miligrame, corespunzător la 1 mL soluție 0,1 N azotat de argint;
 V_1 , V_0 , f și V - au semnificația de mai sus.

Tabelul 12. Diferențe admise în cazul determinării conținutului de cloruri cu azotat de argint

Conținut de cloruri (mg Cl ⁻ /L)	Diferențe admise (mg/L)	
	În același laborator	Între două laboratoare

De la 10 până la 20	1	1,5
Peste la 20 până la 100	2	3
Peste la 100 până la 250	5	7

2.7. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SULFURI ȘI HIDROGEN SULFURAT^(11, 14)

Principiu

Sulfurile reacționează cu p-aminodimetilanilina (dimetil-p-fenilen-diamina) și clorura ferică, rezultând albastru de metilen a cărui culoare este comparată cu soluții standard de albastru de metilen. Înainte de compararea culorii se adaugă fosfat acid de amoniu pentru a îndepărta colorația dată de prezența ionului feric.

Domeniul de determinare pentru sulfuri totale (H_2S , HS^- , HS^{2-})

0,1 - 2,0 mg/L	- Se lucrează pe probe de 7,5 mL apă. Se utilizează pentru titrare albastru de metilen, soluție I.
2,0 - 20 mg/L	- Se lucrează pe probe de 7,5 mL apă. Se utilizează pentru titrare albastru de metilen, soluție II.
Peste 20 mg/L	- Se lucrează pe volume mai mici de probe, diluate cu apă distilată fiartă și răcită.

Reactivi

- p-aminodimetilanilina (P.A.D.A.) soluție: se dizolvă 6,03 g P. A. D. A. (p-aminodimetilanilina $\cdot$ 2HCl) într-un amestec format din 12,5 mL acid sulfuric și 5 mL apă distilată și apoi se diluează cu apă distilată până la semn. Reactiv diluat (soluție de lucru) se obține din 2,5 mL soluție P. A. D. A. diluată cu 97,5 mL acid sulfuric soluție 1 + 1.
- Acid sulfuric 1 + 1.
- Clorură ferică, soluție: se amestecă 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu 3,9 mL apă distilată și se diluează până la 10 mL cu apă distilată.
- Fosfat acid de amoniu, soluție 40 %.
- Albastru de metilen, soluția I 0,01 %. 1 picătură corespunde la 0,065 mg sulfuri/L.
- Albastru de metilen, soluția II 0,1 %. 1 picătură corespunde la 0,65 mg sulfuri/L.

OBSERVAȚII:

- 1) Soluțiile de albastru de metilen trebuie verificate cu soluții etalon de sulfuri.
- 2) Volumul unei picături nu depinde de tipul de sticlă picurătoare (de tipul pipetei cu care este prevăzută sticla).
- 3) Pentru a obține picături uniforme trebuie ca sticla picurătoare să fie ținută în poziție verticală, iar picăturile să se formeze încet.

Modul de lucru

- Formarea colorantului albastru: în două eprubete sau doi cilindri gradați de 10 mL, se introduc câte 7,5 mL apă de analizat, evitând aerarea. În eprubeta A se adaugă 10 picături reactiv P.A.D.A. și două picături de clorură ferică. Se amestecă imediat prin răsturnarea înceată a eprubetei, numai o singură dată. În eprubeta B se adaugă 10 picături de acid sulfuric 1 + 1, 2 picături soluție de clorură ferică, și se amestecă. Se lasă în repaus 3 ... 5 min până la dispariția colorației roz din eprubeta B. Prezența ionului sulfură este indicată de apariția culorii albastre în eprubeta A. În fiecare eprubetă se adaugă apoi câte 30 picături fosfat acid de amoniu, se amestecă bine, iar apoi se lasă în repaus 5 - 15 minute.
- Determinarea colorației prin comparare vizuală: în eprubeta B se adaugă picături de albastru de metilen soluție I sau II, în funcție de concentrația de sulfuri și de precizia necesară testului, până când intensitatea culorii corespunde cu cea din eprubeta A. Dacă concentrația depășește 20 mg/L, se repetă testul cu un volum mai mic de probă diluată 1 + 10. Compararea culorii se face privind fie perpendicular pe axele verticale ale eprubetelor, fie pe direcția axelor pe un fond alb. Dacă s-a folosit soluția I de albastru de metilen (1 picătură = 0,065 mg/L), concentrația de sulfuri totale se determină ținându-se seama de numărul de picături din soluția de albastru de metilen și de corespondența în sulfuri a soluției folosite.

Sulfuri, mg/L = 0,065 · nr. de picături soluție I.

Dacă s-a folosit soluția II de albastru de metilen (1 picătură = 0,65 mg/L), concentrația de sulfuri totale se determină astfel:

Sulfuri, mg/L = 0,65 · nr. de picături soluție II.

2.8. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SULFAȚI⁽¹⁵⁾

Metodele de determinare a conținutului de sulfați în apa potabilă:

- metoda volumetrică, prin titrare cu clorură de bariu în prezența thorinului, pentru concentrații cuprinse între 5 ... 200 mg SO₄²⁻/L.
Sensibilitatea metodei este de 0,5 mg/L.

- metoda fotometrică cu cromat de bariu, folosită pentru concentrații cuprinse între 0,5 ... 100 mg SO_4^{2-} /L. Sensibilitatea metodei este de 0,4 mg/L.

La prepararea soluțiilor și efectuarea analizelor se folosesc reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată.

La diluarea soluțiilor concentrate, diluția se exprimă sub forma A + B (1 + 1; 1 + 2 etc.) în care primul termen reprezintă volumul soluției concentrate, iar al doilea termen, volumul de apă sau alt solvent cu care se efectuează diluția.

Toate cântăririle se fac cu precizie de 0,0002 g, dacă nu se specifică altfel.

Rezultatul unei analize se consideră media aritmetică a valorilor obținute la două determinări efectuate în paralel.

Aparatura de sticlă și sticlăria de laborator, inclusiv vasele în care se recoltează probele, se spală cu acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 1 și apoi cu apă bidistilată.

Probele de apă potabilă se recoltează în vase de sticlă sau din material plastic.

Volumul probei recoltate este de minim 250 mL. În cazul în care determinarea nu se face în ziua recoltării, proba de apă se aduce la un pH = 6,5 ... 7,5 și păstrează la rece (+ 4°C) maximum 7 zile.

Dacă proba de apă conține suspensii se filtrează înainte de analiză prin hârtie de filtru cu porozitate mică, umezită în prealabil cu apă bidistilată fierbinte.

METODA VOLUMETRICĂ

Principiul metodei

Sulfații în mediu de alcool etilic și în prezența sulfatului de bariu sunt titrați cu clorură de bariu folosind thorin ca indicator până la virajul culorii de la galben la roz, persistent.

Interferențe

La determinarea sulfaților interferă cationii metalici care pot coprecipita cu sulfatul de bariu (K^+ , Na^+ , Al^{3+} etc.) sau care formează cu thorin combinații complexe colorate (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}). Cationii interferenți se îndepărtează prin trecerea probei de apă printr-o coloană de schimbători de ioni.

Aparatură

- pH-metru;
- Microbiuretă cu mărimea diviziunii de 0,01 mL;
- Coloană cu schimbător de ioni alcătuită dintr-un tub de sticlă cu diametrul de 25 mm și înălțimea de 250 mm, prevăzut la partea inferioară cu o placă filtrantă din sticlă și cu un robinet. Tubul se umple până la înălțimea de circa 150 mm cu schimbător de ioni umed (ținut 24 h în apă). În timpul umplerii nu trebuie să se formeze bule de aer. Deasupra stratului cu schimbător de ioni se introduce un strat de vată de sticlă.

Reactivi

- Alcool etilic 96 % vol.
- Clorură de bariu, soluție 0,02 N: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 2,4426 g clorură de bariu ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), se dizolvă și se aduce la semn cu apă bidistilată. 1 mL clorură de bariu 0,02 N = 0,96 mg SO_4^{2-} . Factorul soluției de clorură de bariu se determină folosind acid sulfuric 0,02 N.

- Sulfat de bariu, suspensie: într-un pahar de laborator de 400 mL se introduc 10 g clorura de bariu, 250 mL apă bidistilată și se adaugă 2,2 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$). Suspensia se filtrează prin hârtie de filtru cu porozitate mică și precipitatul se spală cu apă bidistilată fierbinte până la dispariția ionilor sulfat în apele de spălare. Se sparge hârtia de filtru cu o baghetă de sticlă, și se trece precipitatul cu 100 mL apă bidistilată într-un vas cu dop șlefuit. În momentul utilizării se agită puternic.
- Thorin [sare disodică a acidului 1-(2-arsonofenilazo)-2-hidroxi-3,6-naftalen-disulfonic (octahidrat)], soluție 0,05 %;
- Schimbător de ioni: cationit în forma acidă de tip vionit CS-3 (granule de 0,5 ... 0,9 mm). După una sau două utilizări schimbătorul de ioni trebuie regenerat prin trecerea de acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 4 prin coloană, după care se trece apă bidistilată până la dispariția ionilor Cl^- din eluat (verificare cu soluție 0,1 N de azotat de argint).

OBSERVAȚIE: Se pot folosi și schimbători de ioni cu caracteristici similare (ca de exemplu: Dowex 50x8, Amberlite IR-120).

Modul de lucru

Proba de apă se trece prin coloana cu schimbător de ioni cu o viteză de 5 mL/min, cu mențiunea că primii 50 mL eluat se aruncă.

OBSERVAȚIE: Decationizarea se verifică determinând duritatea unei probe de 25mL eluat.

Într-un vas Erlenmeyer de 200 mL se introduc 50 mL eluat decationizat, 40 mL alcool etilic, 2 mL suspensie de sulfat de bariu și 1 mL soluție de thorin.

Se titrează cu soluție de clorură de bariu, adăugată picătură cu picătură la interval de 3 ... 5 s, sub agitare continuă și puternică până la schimbarea culorii de la galben la roz, persistent.

În paralel, se execută o probă de control al reactivilor folosind în locul probei de analizat, apă bidistilată.

OBSERVAȚII: Pentru sesizarea schimbării de culoare a indicatorului titrarea se efectuează în prezența unei probe de 50 mL apă decationizată peste care s-au adăugat 40 mL alcool etilic, 2 mL suspensie de sulfat de bariu și 1 mL soluție de thorin.

Calcul

Conținutul de sulfați se exprimă în mg/L și se calculează cu formula:

$$\text{Sulfați} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,98}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

V_1 - volumul soluției 0,02 N de clorură de bariu folosit la titrarea probei de analizat, în mililitri;

V_1 - volumul soluției 0,02 N de clorură de bariu folosit la titrarea probei de control al reactivilor, în mililitri;

f - factorul soluției 0,02 N de clorură de bariu;

0,96 - masa de sulfați (SO_4^{2-}) în miligrame, corespunzătoare la 1 mL soluție 0,02 N clorură de bariu;

V - volumul probei luat în lucru, în mililitri.

Tabel 13. Diferențe admise în cazul determinării sulfaților

Conținut de sulfați (mg/L)	Diferențe admise	
	în același laborator	între două laboratoare
	mg/L	
De la 5 până la 50	0,2	0,4

Peste 50 până la 100	0,5	1,5
Peste 100 până la 200	1,0	2,5

METODA FOTOMETRICĂ

Principiul metodei

Sulfatii se determină indirect prin dozarea colorimetrică la 540 nm sau cu filtru verde a compusului colorat în violet rezultat din reacția difenilcarbazidei cu ionul cromat, eliberat prin reacția dintre ionul sulfat și cromatul de bariu.

Interferențe

La determinarea sulfatilor interferează cromul hexavalent, eventual prezent în apă, care se elimină.

Aparatură

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru cu filtru verde.
- Centrifugă cu viteză de 1500 – 2000 rotații/min.
- Eprubete pentru centrifugă, de 12 ... 15 mL.

Reactivi

- Acetat de bariu, soluții:
 - a) soluție de rezervă: într-un balon cotat de 1000 mL se dizolvă 1,8590 g acetat de bariu și se aduce la semn cu apă bidistilată. 1 mL soluție de bază conține 1 mg Ba²⁺.
 - b) soluție de lucru: într-un balon cotat de 100 mL se introduc 10 mL soluție acetat de bariu de bază și se aduce la semn cu apă bidistilată. 1 mL soluție de lucru conține 100 μg Ba²⁺.

- Acid sulfuric 3 N: într-un balon cotate de 100 mL care conține circa 50 mL apă bidistilată, se introduce prin agitare continuă 8,1 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$); se completează la semn cu apă bidistilată.
 - Amoniac, soluție 5 %. Se folosește proaspăt preparată.
 - Cromat de bariu, soluție: într-un balon cotate de 1000 mL se dizolvă 1,3197 g cromat de bariu în 100 mL acid clorhidric și se aduce la semn cu apă bidistilată.
 - Difenilcarbazidă, soluție 0,2 %: într-un balon cotate de 50 mL se introduc 0,1 g difenilcarbazidă, se dizolvă în 10 mL acid acetic glacial și se aduce la semn cu alcool etilic 96 % vol. Se prepară în momentul utilizării.
 - Soluții etalon de sulfați:
 - a) soluție etalon de rezervă: într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 1,8141 g sulfat de potasiu, uscat la $105 \pm 2^\circ\text{C}$ până la masă constantă, se dizolvă și se aduce la semn cu apă bidistilată. 1 mL soluție de bază conține 1 mg SO_4^{2-} .
 - b) soluție etalon de lucru: într-un balon cotate de 100 mL se introduc 10 mL soluție etalon de rezervă și se completează la semn cu apă bidistilată. 1 mL soluție de lucru conține $100 \mu\text{g SO}_4^{2-}$.
- Se prepară în momentul utilizării.

Mod de lucru

Într-o eprubetă de centrifugă se introduc 5 mL probă și 2 mL soluție de cromat de bariu. Se amestecă și se lasă în repaus 10 minute. Se adaugă 1 mL soluție de lucru acetat de bariu, se omogenizează, se adaugă 2 mL soluție de amoniac, se agită și se lasă în repaus.

După 15 minute se centrifughează timp de 5 minute.

Într-un balon cotate de 25 mL se introduce 1 mL din supernatant, se adaugă circa 15 mL apă bidistilată, 2 mL acid sulfuric, se agită, și se adaugă

apoi 2 mL soluție difenilcarbazidă. Se aduce la semn cu apă bidistilată și se omogenizează.

În paralel se execută o probă de control al reactivilor utilizându-se în locul probei 5 mL apă bidistilată.

După 5 minute se măsoară absorbanta probei, la lungimea de undă de 540 nm, în cuve cu grosimea adecvată a stratului, folosind ca soluție de referință proba de control al reactivilor.

Se citește pe curba de etalonare masa de sulfati corespunzătoare absorbantei obținute.

Trasarea curbei de etalonare

În șase eprubete de centrifugă se introduc separat 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 și respectiv 5,0 mL soluție etalon de lucru de sulfati. În fiecare eprubetă se completează volumul la 5 mL cu apă bidistilată și în continuare soluțiile se prelucrează conform modului de lucru. Soluțiile conțin: 0; 10; 20; 30; 40 și 50 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$. După 5 min se măsoară absorbanta fiecărei soluții folosind ca soluție de referință soluția zero.

Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă cantitățile de sulfati, în micrograme, iar pe ordonată valorile absorbantei corespunzătoare.

Calcul

Conținutul în sulfati se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Sulfati} = \frac{C \cdot 10}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

C - masa de sulfati citită pe curba de etalonare, în micrograme;

- 10 - raportul dintre volumul la care s-a adus proba luată în lucru și volumul probei luat pentru fotometrare;
- V - volumul probei de apă luat în lucru, în mililitri.

Tabel 14. Diferențe admise în cazul determinării sulfatilor din apă

Conținut de sulfati, mg/L	Diferențe admise	
	în același laborator	între două laboratoare
	mg/L	
De la 5 până la 20	0,1	0,2
Peste 20 până la 100	0,5	1,5

2.9. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE AZOTIȚI^(14, 16)

Azotiții se determină sub forma ionului NO_2^- , produs intermediar al oxidării biochimice a amoniacului sau a reducerii azotaților în apa insuficient dezinfectată.

Probele se recoltează în vase de sticlă. Dacă determinarea nu se efectuează imediat, probele trebuie fixate cu clorură mercurică 40 mg/L sau 4 mL cloroform și ținute la rece.

Principiul metodei

Ionii de azotiți în mediu puternic acid reacționează cu acidul sulfanilic formând compuși de diazoniu, care cuplează la pH 2 – 2,5 cu α -naftil-amina formând un colorant azoic roșu, colorimetrabil la lungimea de undă de 520 nm. Domeniul de folosire este între 0,01 – 0,5 mg NO_2^-/L măsurabilă la spectrofotometru și 0,002 – 0,01 mg NO_2^-/L , concentrație vizibilă cu ochiul liber.

Determinarea este împiedicată de prezența turbidității, a culorii, reducători sau oxidanți puternici. În acest caz probele sunt limpezite sau decolorate prin agitare cu hidroxid de aluminiu și apoi centrifugate sau filtrate, primele fracțiuni îndepărtându-se.

Reactivi

- Apă bidistilată în prezență de permanganat de potasiu și hidroxid de sodiu.
- α -naftilamină soluție: 0,5 g α -naftilamină se dizolvă în 50 mL apă bidistilată fierbinte într-un balon cotate de 100 mL. Se răcește și se adaugă acid acetic 30 % până la semn. Dacă soluția este opalescentă, se va filtra prin vată de bumbac.
- Acid sulfanilic soluție: 1,6 g acid sulfanilic se dizolvă în 100 mL acid acetic 30 %.
- Azotit de sodiu soluție de bază 0,15 g NaNO_2 se trece într-un balon cotate de 100 mL. Se aduce la semn cu apă bidistilată. Soluția se prepară proaspăt. 1 mL corespunde la 1mg ioni azotit.

- Azotit de sodiu soluție de lucru 0,5 mL din soluția de bază se diluează la 1000 mL cu apă bidistilată. 1 mL corespunde la 0,0005 mg ioni de azotit.

Pregătirea scării de comparare

Într-o serie de eprubete incolore se repartizează soluțiile din tabelul 15.

Tabel 15. Pregătirea scării de comparare în cazul determinării azotiților din apă

Nr. crt.	Soluție NaNO₂ de lucru (mL)	Apă bidistilată (mL)	Concentrația NO₂⁻ (mg/L)
1	0,1	9,9	0,005
2	0,2	9,8	0,01
3	0,3	9,7	0,015
4	0,4	9,6	0,02
5	0,6	9,4	0,03
6	1,0	9,0	0,05
7	1,5	8,5	0,075
8	2	8	0,1
9	4	6	0,2
10	6	4	0,3
11	10	0	0,5

În fiecare eprubetă se adaugă câte 0,5 mL din soluțiile acetice de α -naftilamină și acid sulfanilic, agitându-se după fiecare adăugare de reactiv. Se așteaptă 20 minute pentru formarea colorantului azoic de culoare roșie. Intensitatea colorantului este citită la un spectrometru la lungimea de undă de 520 nm în cuve de 1 – 2 mL. Extincțiile obținute se înscriu pe o curbă de concentrație.

Mod de lucru

Într-o eprubetă identică cu cea din scara de comparare se iau în lucru 10 mL din proba de apă și se adaugă câte 0,5 mL din soluțiile acetice de α -naftilamină și acid sulfanilic, agitându-se după adăugarea fiecărui reactiv. După 20 minute se citește concentrația colorantului obținut la lungimea de undă de 520 nm.

Calcul

$$\text{mg NO}_2^-/\text{L} = A \cdot n$$

în care:

- A - concentrația de azotit la litru citită pe curbă;
- n - o eventuală diluție în cazul unei concentrații mai mare de azotiți.

2.10. DETERMINAREA AZOTAȚILOR^(17, 18)

Sensibilitatea metodei este de $\pm 0,02 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$.

Reactivii utilizați la determinare vor fi de calitate p.a. sau de calitate echivalentă, iar apa distilată în text, apă.

Probele de apă se iau în vase de sticlă sau polietilenă.

În cazul în care determinarea nu se efectuează în 24 h, probele de apă trebuie conservate cu clorură mercurică 40 mg/L sau cu cloroform 4 mL/L de apă și păstrate la rece.

Principiul metodei

Ionii de azotat (NO_3^-) reacționează cu acidul fenoldisulfonic formând derivatul nitrofenolsulfonic de culoare galbenă. Intensitatea culorii se măsoară fotometric, la lungimea de undă de 410 nm pentru conținuturi până la 10 mg NO_3^-/L și la lungimea de undă de 480 nm, pentru conținuturi de 10 ... 100 mg NO_3^-/L .

Aparatură

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru și cuve cu grosimea stratului de 1 cm;
- Agitator magnetic.

Reactivi

- Acid fenol disulfonic: circa 15 g fenol se purifică prin distilare, sub nișă, îndepărtându-se primele picături de distilat. Apoi circa 10 g fenol distilat se prind într-un pahar cilindric de 100 mL și se cântăresc. Peste fenolul cântărit se adaugă acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$), în prealabil fiert în nișă, până la degajarea vaporilor nitroși și apoi răcit. Volumul de acid sulfuric este de 6,5 părți în masă la 1 parte în masă fenol;
- Acid sulfuric 10 %;
- Amoniac, soluție 25 %;
- Apă oxigenată, soluție 3 % vol.;
- Carbonat de plumb;

- Sulfat de aluminiu, soluție 10 %: 10 g sulfat de aluminiu $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ se introduc într-un balon cotate de 100 mL și se completează cu apă până la semn.
- Soluție etalon pentru azotați: 0,163 g azotat de potasiu (KNO_3) în prealabil uscat în etuvă circa 4 ore la $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, se introduc într-un balon cotate de 1000 mL și se completează cu apă până la semn. 1 mL soluție etalon conține 0,1 mg NO_3^- .
- Sulfat de argint, soluție: 0,4397 g sulfat de argint se dizolvă și apoi se diluează la 100 mL, cu apă. 1 mL soluție de sulfat de argint corespunde la 1 mg ioni Cl^- .

Îndepărtarea substanțelor interferente

La determinarea azotaților din apa potabilă interferează: clorurile în concentrații peste 50 mg Cl^-/L , azotiții peste 1 mg NO_3^-/L , hidrogenul sulfurat în orice proporție, culoarea și turbiditatea.

Îndepărtarea clorurilor

Se determină conținutul de cloruri din apa de analizat.

Apoi 100 mL de probă se tratează pentru precipitarea completă a clorurilor, cu o cantitate corespunzătoare de soluție de sulfat de argint, se încălzește și precipitatul format de clorură de argint se îndepărtează, prin centrifugare sau filtrare cantitativă, prin hârtie de filtru cu porozitate mică.

Volumul filtratului se aduce la 100 mL, prin evaporare pe baie de apă.

Îndepărtarea azoților

Proba de analizat se tratează pentru oxidarea azoților la azotați. Pentru aceasta, într-o capsulă de porțelan se introduc 10 mL probă de apă de analizat, se adaugă 0,1 mL acid sulfuric și 2 sau 3 picături de soluție de apă oxigenată, agitând continuu.

Proba tratată se lasă 15 minute în repaus, apoi se determină azotații.

În alți 10 mL probă de apă de analizat se determină concentrația de azoți și rezultatul se calculează în NO_3^-/L .

Din valoarea obținută pentru azotați se scade aceea corespunzătoare azoților și rezultă astfel conținutul real de azotați.

Îndepărtarea hidrogenului sulfurat

În 100 mL probă de apă de analizat se adaugă 0,2 g carbonat de plumb și se aerează prin agitare cu agitatorul magnetic, la turația maximă timp de circa 15 minute.

După decantare sau centrifugare, se iau 10 mL din supernatant și se determină azotații.

Îndepărtarea culorii și turbidității

Dacă apa prezintă o turbiditate sau o culoare vizibilă, se tratează 100 mL probă de apă de analizat cu 0,5 mL soluție de sulfat de aluminiu.

Se agită timp de 2 minute cu agitatorul magnetic, la turația maximă și încă 5 minute la turația minimă. Se lasă să se decanteze sau se centrifughează, iar din supernatant se iau 10 mL și se determină azotații.

Mod de lucru

Se iau 10 mL probă de apă de analizat, se introduc într-o capsulă de porțelan și se evaporă la sec baie de apă. Se adaugă 0,5 mL acid fenoldisulfonic, rotind capsula, astfel încât acesta să vină în contact cu tot reziduul din capsulă. Se lasă 15 minute în repaus și se adaugă soluții de

amoniac, în porțiuni de câte 1 mL, până când se obține intensitatea maximă a culorii.

Conținutul capsulei se introduce într-un cilindru gradat și se completează cu apă până la 10 mL.

Soluția obținută se fotometrează, în cuve cu grosimea stratului de 1 cm, la 410 nm pentru conținuturi sub 10 mg NO₃⁻/L și la 480 nm pentru conținuturi între 10 ... 100 mg NO₃⁻/L. Ca soluție de referință se folosește o soluție pregătită în mod identic cu proba de analizat însă cu apă bidistilată în locul probei de apă.

Valoarea obținută pentru extincție se citește pe curba de etalonare și se află concentrația de azotați, în mg.

OBSERVAȚIE: În cazul când conținutul de azotați depășește 100 mg/L, se face o diluție corespunzătoare a probei de apă de analizat, ținându-se seama de acest lucru în calcul.

Trasarea curbei de etalonare

În baloane cotate de 100 mL se introduc câte: 0; 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 75 și 100 mL soluție etalon pentru azotați, completându-se cu apă până la semn. Soluțiile conțin la: 0; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 și 10,0 mg NO₃⁻/L.

Se fotometrează soluțiile față de soluția zero, ca soluție de referință, iar valorile obținute se înscriu pe o curbă ce reprezintă variația extincției în funcție de concentrația de azotați, în mg.

Calcul

$$\text{Azotați} = \frac{C}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - conținutul de azotați în soluția fotometrată, citit pe curba de etalonare, în mg;
- V - volumul probei de apă luate în lucru, în mL.

OBSERVAȚIE: Masa de azotiți determinată se transformă în azotați cu formula:

$$\text{Azotați (NO}_3^-) = A \cdot 1,3477 \quad (\text{mg /L})$$

în care:

- A - concentrația de azotiți determinată, în mg/L;
- 1,3477 - masa de azotați, în g, corespunzătoare la 1 g azotiți.

2.11. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE AMONIAC⁽¹⁹⁾

Metodele de determinare a amoniacului din apa potabilă:

- a) metoda spectrometrică cu reactiv Nessler, folosită pentru concentrații cuprinse între 0,05 și 5 mg/L.
- b) metoda distilării urmată de titrare folosită pentru cazul probelor colorate, cu turbiditate sau care conțin accidental unele substanțe interferente.

La efectuarea analizei se vor utiliza reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată lipsită de amoniac, verificată prin tratare cu reactiv Nessler (în text apă lipsită de amoniac).

La efectuarea diluțiilor sau soluțiilor de reactivi se va folosi apă lipsită de amoniac.

Recoltarea și păstrarea probelor

Dacă nu este posibilă determinarea imediată, proba trebuie conservată prin adăugarea de 1mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) la L probă și păstrarea la frigider la temperatura de $+ 4^{\circ}\text{C}$.

În cazul apelor tratate cu clor (pentru dezinfecție) se determină la locul recoltare clorul rezidual și apa se declorinează prin tratare cu agent de declorinare, pentru a opri consumul de amoniac prezent prin formare de cloramină.

METODA SPECTROMETRICĂ

Principiul metodei

Amoniacul în mediul alcalin formează cu reactivul Nessler (tetraiodomercuriatul de potasiu) iodura amido-oxi-dimercurică de culoare

galbenă, portocalie sau roșie a cărei intensitate se măsoară fotometric și este proporțională cu concentrația de amoniac. Cu absorbanta obținută se calculează masa corespunzătoare de amoniac folosind curba de etalonare.

Aparatură și materiale necesare

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru (pentru lungimi de undă de 400 – 470 nm);
- Tuburi Nessler gradate la 50 mL sau eprubete cu volumul minim de 55 mL;
- Balon cotat de 25 mL, 100 mL și 1000 mL;
- Cilindru gradat de 100 mL și 500 mL;

Reactivi

- Apă bidistilată lipsită de amoniac. Urmele de amoniac din apa distilată se elimină prin adăugarea de 0,1 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) la 1 L apă și redistilarea ei. Distilarea se face într-un aparat de distilare din sticlă într-o încăpere cu atmosferă lipsită de vapori de amoniac. Primii 50 mL distilat se îndepărtează, apoi se continuă distilarea până când se distilă $\frac{3}{4}$ din volumul de apă. Distilatul se păstrează în sticle închise cu dop șlefuit. Absența amoniacului în apa bidistilată se verifică cu reactiv Nessler: la 10 mL apă bidistilată se adaugă 0,4 mL reactiv Nessler; după 10 min proba trebuie să fie incoloră;
- Amoniac soluție:
 - a) soluție de rezervă: într-un balon cotat de 100 mL se dizolvă 0,2972 g clorură de amoniu (uscată în prealabil la 105°C) și se completează până la semn cu apă lipsită de amoniac. 1 mL soluție de rezervă conține 1 mg NH_4^{+} .

- b) soluție de lucru: într-un balon cotat de 25 mL se introduc 1,25 mL de amoniac și se completează până la semn cu apă lipsită de amoniac. 1 mL soluție de lucru conține 0,05 mg NH_4^+ .

Soluția se prepară în momentul folosirii.

- Hidroxid de sodiu, soluție 5 %;
- Reactiv Nessler.

OBSERVAȚII:

- 1) Reactivul se încearcă pentru a fi siguri că dă o colorație caracteristică cu o soluție ce conține 0,1 mg NH_4^+/L , în decurs de 10 minute.
- 2) Pentru uzul curent se decantează o porțiune de reactiv într-o sticlă brună cu dop șlefuit de 100 mL. La pipetare se aspiră din lichidul limpede, deoarece eventualul sediment produce opalescența probei, dând erori la citirea cu spectrofotometru.

- Soluție pentru declorinare: se dizolvă 3,5 g tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) în apă lipsită de amoniac și se aduce la 1000 mL. Soluția este stabilă timp de 1 lună.
- Sulfat de aluminiu soluție 10 %: în 100 mL apă lipsită de amoniac se dizolvă 10 g sulfat de aluminiu decahidrat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$].
- Tartrat dublu de sodiu și potasiu (sare Seignette), soluție 50 %: se dizolvă 50 g sare Seignette în 100 mL apă lipsită de amoniac, se fierbe până scade volumul la 70 mL (pentru îndepărtarea urmelor de amoniac), se răcește și se diluează la 100 mL cu apă lipsită de amoniac. Se adaugă 2 ... 5 mL reactiv Nessler și se lasă în repaus 2 - 3 zile pentru sedimentarea eventualului precipitat format. Soluția se utilizează pentru îndepărtarea turbidității care ar putea apare în prezența concentrațiilor mari de calciu și magneziu.

Interferențe

În determinarea amoniacului influențează prezența clorului rezidual liber, fierului, magneziului, calciului, a unor substanțe organice (cloramine, amine alifactice, aromatice) care în prezența reactivului Nessler produc turbiditate sau o colorație galbenă. De asemenea, mai interferează turbiditatea și colorația apei.

Clorul rezidual liber, prezent în probă se îndepărtează folosind 1 mL soluție pentru declorinare pentru fiecare 0,5 mg clor/L probă.

Dacă proba a fost conservată prin tratare cu acid sulfuric și păstrare la frigider, se lasă proba în laborator pentru a lua temperatura de 15 ... 20°C apoi se aduce cu soluție de hidroxid de sodiu, la pH = 7.

În cazul probelor de apă ce prezintă turbiditate sau culoare se introduc într-un cilindru gradat 100 mL apă care se tratează cu 0,5 mL soluție de sulfat de aluminiu și 0,3 mL soluție de hidroxid de sodiu, se agită energic și se lasă în repaus pentru depunerea flocoanelor de hidroxid de aluminiu formate. După limpezirea supernatantului, se iau cu pipeta 50 mL probă în așa fel încât să nu se tulbure sedimentul.

În cazul în care turbiditatea sau colorația nu este prea puternică, pentru evitarea tratării probei cu sulfat de aluminiu, se poate folosi la determinare proba ca atare, citirea la spectrofotometru efectuându-se în compensație cu proba de apă netratată.

OBSERVAȚIE: În cazul apelor cu mineralizare crescută și densitate peste 20 grade germane, pentru evitarea turbidității în prezența reactivului Nessler se recomandă tratarea apei cu amestec alcalin (10 g hidroxid de sodiu și 10 g carbonat de sodiu dizolvat în 100 mL apă de analizat. Se agită și se lasă la frigider să se depună flocoanele.

Mod de lucru

În 50 mL probă luată (sau, în cazul unei concentrații mari de amoniac, pe o cantitate mai mică de probă diluată la 50 mL cu apă lipsită de amoniac)

introdusă într-o eprubetă, se adaugă 2 mL soluție de tartrat dublu de potasiu și sodiu. Se omogenizează, se adaugă apoi 2 mL reactiv Nessler și se omogenizează din nou. Se lasă în repaus 10 min pentru dizolvarea colorației.

Se citește valoarea absorbției la spectrofotometru la lungimea de undă de 410 nm, utilizând cuva cu drumul optic (grosimea stratului) de 1 cm, în compensație cu o probă martor (zero) pregătită în același fel și în paralel cu proba de analizat.

În cazul probelor de apă cu colorație sau turbiditate slabă, acestea se citesc în compensație cu apa respectivă netratată.

Cu ajutorul absorbției (extincției) obținute se determină concentrația amoniacului din probă folosind o curbă de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare

În opt tuburi Nessler (sau opt eprubete) se introduc următoarele cantități din soluția de lucru de amoniac: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1 mL și se completează la 50 mL cu apă lipsită de amoniac. Soluțiile conțin: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1 mg NH_4^+/L .

În toate tuburile Nessler (sau eprubetele) care conțin soluție de lucru de amoniac se adaugă câte 2 mL reactiv Nessler. Se omogenizează din nou și se așteaptă 10 min pentru dezvoltarea culorii.

După 10 min, se citesc absorbanțele soluțiilor etalon, la spectrofotometru la lungimea de undă de 410 ... 470 nm (unde absorbția prezintă maxim de absorbantă) folosind cuva cu drumul optic de 1 cm, față de proba martor (zero). Se notează absorbanta.

Se trasează curba etalon, notând pe ordonată valorile absorbanței obținute pentru fiecare etalon în parte iar pe abscisă concentrațiile corespunzătoare de amoniac, în mg NH_4^+/L .

OBSERVAȚIE: Curba etalon se reface ori de câte ori se utilizează un reactiv Nessler nou și se verifică frecvent, în paralel cu determinările de amoniac, în câteva etaloane cu amoniac.

Exprimarea rezultatelor

Conținutul de amoniac se exprimă în mg/L, citindu-se direct de pe curba de etalonare valoarea concentrației de amoniac corespunzătoare absorbanței obținute. În cazul când se fac diluții, se ține seama de aceasta în calcul.

METODA DISTILĂRII URMATĂ DE TITRARE

Principiul metodei

Amoniacul se poate recupera cantitativ dintr-o probă de apă prin distilare în mediu alcalin; el este trecut și prins în acid sulfuric și determinat prin titrare cu soluție de hidroxid de sodiu.

Aparatura necesară

- Instalație de distilare conform figurii 2 compusă din: balon cu fundul rotund de 1000 mL (1) din sticlă rezistentă, deflegmator (2), refrigerent cu serpentină sau cu pereți dubli drepecți (3) cu tijă mai lungă pentru a putea fi introdusă în lichidul din vasul (4) în care se colectează distilatul.

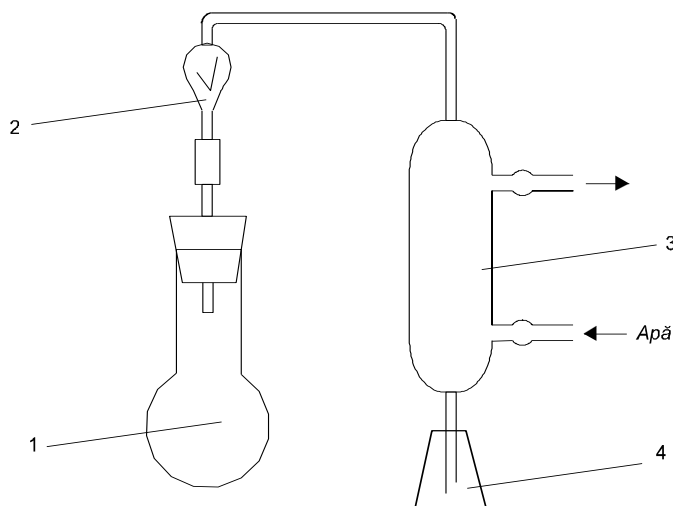


Figura 2. Instalație pentru extracția amoniacului din apă prin distilare

Reactivi

- Apă bidistilată lipsită de amoniac;
 - Soluție tampon fosfat pentru pH 7,4: se dizolvă 14,3 g dihidrogenofosfat de potasiu (KH_2PO_4) și 68,4 g hidrogenofosfat de potasiu (K_2HPO_4) în apă lipsită de amoniac și se diluează la 1000 mL;
 - Soluție pentru declorinare;
 - Albastru de bromtimol soluție: 0,1 g albastru de bromtimol se dizolvă în 4,75 mL soluție 0,1 N de hidroxid de sodiu, se adaugă 25 mL alcool etilic 96 % vol. și se diluează la 250 mL cu apă lipsită de amoniac proaspăt fiartă și răcită;
 - Indicator mixt, soluție: 0,12 g roșu de metil, mojarat în prealabil în mojar de sticlă și 0,08 g albastru de metilen, se dizolvă în alcool etilic 90 % vol. După dizolvarea completă a coloranților, se diluează la 100 mL tot cu alcool etilic 90 % vol.;
 - Metilorange, soluție 1 %;
 - Acid sulfuric soluție:
- a) soluție de rezervă: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 28 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) și se completează până la semn cu apă lipsită de amoniac;
- b) soluție de lucru (pentru fixarea amoniacului distilat) 0,01 N: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 10 mL soluție de rezervă de acid sulfuric și se completează până la semn cu apă lipsită de amoniac. 1 mL soluție de lucru conține 0,18 mg SO_4^{2-} .

Factorul soluției de lucru se stabilește cu o soluție 0,01 N de carbonat de sodiu obținută astfel: se dizolvă 0,53 g carbonat de sodiu anhidru (uscat în prealabil la etuvă la 105°C), în balon cotat de 1000 mL, cu apă lipsită de

amoniac, completându-se la semn. Titrarea se efectuează în prezența de metilorange ca indicator.

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V_1}{V_2}$$

în care:

V_1 - volumul soluției de carbonat de sodiu luat pentru titrare, în mL (de obicei 10 mL);

V_2 - volumul soluției de acid sulfuric consumat pentru titrare, în mL.

- Hidroxid de sodiu, soluție:

a) soluție 5 %;

b) soluție de rezervă (n): se dizolvă 40 g hidroxid de sodiu în apă lipsită de amoniac, proaspăt fiartă și răcită și se aduce în balon cotate la 1000 mL cu aceeași apă. Soluție se păstrează în sticle cu dop filetat sau cu dop de cauciuc;

c) soluție de titrare (0,01 N): într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 10 mL soluție de rezervă de hidroxid de sodiu și se completează până la semn cu apă lipsită de amoniac;

Factorul soluției se determină cu soluție de lucru de acid sulfuric 0,01 N. Titrarea se efectuează în prezența metilorangeului ca indicator, titrând hidroxidul de sodiu cu acid sulfuric.

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V_1 \cdot F_1}{V_2}$$

în care,

V_1 - volumul soluției de acid sulfuric consumat la titrare, în mL;

F_1 - factorul soluției de acid sulfuric 0,01 N;

V_2 - volumul soluției de hidroxid de sodiu luat pentru titrare, în mL (de obicei 10 mL).

Mod de lucru

Instalația de distilare se curăță (pentru a evita orice posibilitate de impurificare a probei) în modul următor: în balonul de distilare (1) se introduc 500 mL soluție tampon fosfat și câteva bile de sticlă și se încălzește balonul până la fierbere pentru ca vaporii să spele toată instalația. Vaporii condensați se colectează într-un vas până ce distilatul nu mai conține amoniac (verificarea cu reactiv Nessler). Se întrerupe fierberea, se lasă să se răcească instalația. Conținutul baloanelor (1) și (4) se golește în momentul când se introduce proba de apă pentru analizat.

Se ia în lucru un volum de 500 mL apă sau o parte alicotă diluată la 500 mL cu apă lipsită de amoniac (dacă sunt concentrații mai mari de 2,5 mg/L). Când conținutul de amoniac este mai mic de 0,1 mg/L se utilizează un volum de apă de 1000 mL.

Se îndepărtează clorul rezidual din probă conform modului de lucru.

Dacă proba a fost conservată cu acid sulfuric se aduce la pH aproximativ 7 cu soluție N de hidroxid de sodiu. Dacă proba nu a fost conservată se adaugă 0,5 mL indicator albastru de bromtimol și se aduce la pH 7,5 cu soluție N de hidroxid de sodiu sau cu acid sulfuric până la virajul indicatorului în albastru. Proba neutralizată la pH 7 se tratează identic.

În proba (neconservată sau conservată) tratată ca mai sus se adaugă 10 mL soluție tampon fosfat pentru a menține pH-ul la 7,4 în timpul distilării. Pentru probele de apă ce conțin mai mult de 180 mg Ca se adaugă în plus 10 mL soluție tampon și se ajustează pH-ul la valoarea 7,4.

Proba astfel pregătită se introduce în balonul de distilare. În vasul Erlenmeyer (4) de 500 mL se introduc 10 mL soluție de lucru de acid sulfuric și 2 sau 3 picături de indicator mixt. În această soluție se introduce vârful refrigerentului (3) având grijă ca în tot timpul distilării acesta să fie sub nivelul soluției. Se începe încălzirea probei și se distilă urmărindu-se ca viteza de distilare să fie de 6 ... 10 mL/min, distilatul colectându-se în vasul Erlenmeyer (4) ce conține soluție de lucru de acid sulfuric. Se colectează cel

puțin 300 mL distilat. Se coboară vasul Erlenmeyer cu distilatul colectat pentru a scoate capătul refrigerentului din soluție și se mai distilă 1 ... 2 min, pentru curățirea refrigerentului și a capătului său. Se colectează pe o placă albă cu godeuri sau într-o capsulă de porțelan mică câteva picături de distilat, se adaugă o picătură de reactiv Nessler pentru a verifica absența amoniacului. Dacă lichidul se îngălbenește se continuă distilarea până ce noua probă colectată pe placa cu godeuri nu indică prezența amoniacului.

OBSERVAȚIE: Dacă în timpul distilării colorația lichidului din vasul Erlenmeyer virează la verde, se introduc imediat încă 10 mL soluție de lucru de acid sulfuric.

Distilatul obținut se titrează cu soluție de titrare de hidroxid de sodiu până ce culoarea indicatorului virează în verde net și se notează volumul de hidroxid de sodiu consumat.

În același mod se procedează pentru proba martor (zero), care se execută pe 500 mL apă lipsită de amoniac tratată cu 10 mL soluție tampon fosfat, supusă distilării.

Calcul

Conținutul de amoniac se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Amoniac (NH}_4^+) = \frac{0,18 \cdot (V - V_1)}{V_2} \cdot 1000 \text{ (mg/L)}$$

în care:

- 0,18 - masa de amoniac corespunzătoare la 1 mL soluție 0,01 N de hidroxid de sodiu, în miligrame;
- V - volumul soluției 0,01 N de hidroxid de sodiu consumat la titrarea probei martor, în mililitri;
- V₁ - volumul probei de apă luat pentru distilare, în mililitri;
- F - factorul 0,01 N de hidroxid de sodiu.

2.12. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE CIANURI LIBERE^(20, 21)

Cianurile libere sau cianurile simple includ acei compuși care eliberează ușor ioni CN^- în soluții neutre și sunt ușor oxidabile cu clor sau hipoclorit. Cianurile libere includ HCN și CN^- și concentrația lor depinde de pH, de concentrația totală a cianurilor, a metalelor ce formează complexul și de constanta de disociere a complexelor cianurii.

Cianurile combinate sau complexe (fero, feri, sulfocianuri etc.) sunt neoxidabile cu clor sau cu hipoclorit.

Cianurile libere pot fi determinate direct în probă numai în cazul când se cunoaște că proba este lipsită de substanțe interferente (fero, feri, sulfocianuri etc.) și conține numai cianuri simple, în toate celelalte cazuri separarea preliminară fiind necesară.

Recoltarea probelor de apă în vederea determinării cianurilor libere, atunci când aceasta nu se poate efectua imediat se face într-un flacon în care se adaugă NaOH pentru conservare ($\text{pH} = 11$); înainte de determinare proba de apă se aduce la $\text{pH} = 7 - 8$.

Principiul metodei

Determinarea cianurilor libere se face colorimetric având la bază reacția de transformare a ionilor cianură cu cloramină T la clor-cian, care desface inelul piridinei cu formare de glutacondialdehidă, care, cu acidul barbituric (malonil uree), formează polimetină, de culoare violet-roșie, colorimetrabilă.

Separarea cianurilor simple de diversele substanțe interferente, în cazul când acestea sunt prezente, în standardul de față se realizează prin microdifuzie, într-o celulă "Conway" modificată. Eșantionul de apă de

analizat – până la 20 mL – se introduce cu soluția tampon de fosfat în cavitatea periferică (A din figura 3) a celulei, absorbția HCN degajat făcându-se într-o soluție de NaOH introdusă în nacela centrală a celulei (B din figura 3).

Sensibilitatea metodei în condițiile de lucru date este de 0,0025 mg CN⁻/L apă.

Reactivi

- Soluție acid sulfuric V/V;
- Soluție hidroxid de sodiu 0,1 N;
- Soluție fosfat monosodic 1 M;
- Soluție cloramină T 0,25 %. Se păstrează la rece;
- Reactiv piridin-barbituric: se prepară din 3 g acid barbituric, 15 mL piridină și 3 mL HCl (d = 1,19 g/mL), în balon cotat de 50 mL. Se amestecă până la dizolvare (în caz de nedizolvare amestecul nu se filtrează). Se aduce la semn cu apă bidistilată, apoi se poate filtra, dacă este cazul. Reactivul este alterabil. Se poate utiliza 1 ... 2 zile, însă este recomandabil să se prepare numai la nevoie, în cantități necesare;
- Soluție etalon stoc de cianură. Se prepară prin dizolvarea a 0,25 g KCN într-o soluție de hidroxid de sodiu 0,2 N, în balon cotat, la un volum de 100 mL;
- Soluție etalon de cianură, de lucru (cu un conținut de 0,001 mg CN⁻/mL). Se prepară numai la nevoie, prin diluarea soluție stoc de cianură, prin diluare în apă bidistilată neutră, diluția realizându-se astfel ca să se ajungă la concentrația de 0,001 mg CN⁻/mL;
- Stabilirea titrului de ioni 0,001 CN⁻ în soluția etalon stoc de cianură. La 10 mL soluție stoc de cianură de potasiu se adaugă 0,25 mL soluție acetonică, soluție 0,02 % rodamină și se titrează

cu soluție 0,1 N azotat de argint (1 mL soluție azotat de argint corespunde la 5,2 mg CN^-), până la viraj (schimbarea culorii în roz-ciclame). Stabilirea titrului soluției stoc de cianură se efectuează ori de câte ori se prepară soluții etalon diluate, pentru lucru.

Aparatură

- Celulă „Conway” modificată.

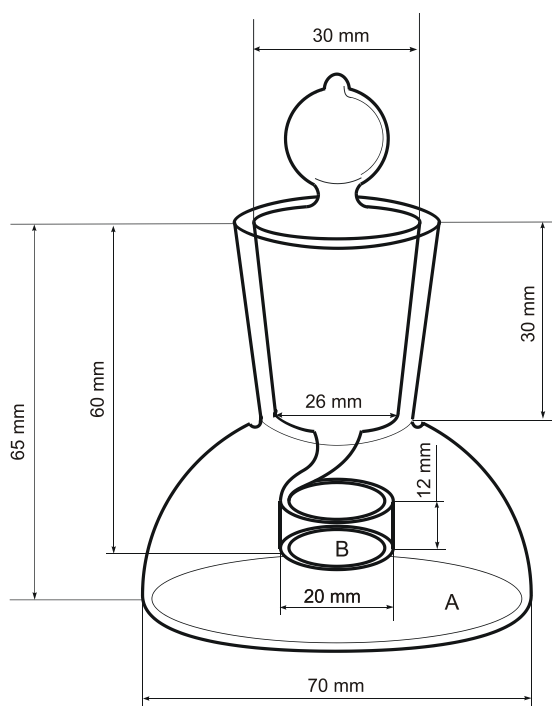


Figura 3. Celula „Conway” modificată utilizată pentru determinarea cianurilor libere

Se compune din 2 părți: un flacon de sticlă de forma și dimensiunile prezentate în figura 3 (A), iar a doua parte un dop prelungit cu o nacelă (B), care se închide ermetic, celula fiind prevăzută cu rodaj.

Mod de lucru

A. Varianta determinării cianurilor libere prin microdifuzie

(Concentrația CN^- sub 0,025 mg/L apă)

În cavitatea periferică a celulei “Conway” se introduce un volum până la 2 mL apă de analizat (care să conțină cel puțin 0,05 γ CN^-). În nacela (B) sudată pe dopul rodat al celulei se introduc 2 mL soluție 0,2 N NaOH. Apoi peste proba de apă, în cavitatea periferică se introduc 2 mL soluție tampon fosfat. Se închide imediat celula cu dopul rodat și printr-o ușoară mișcare de rotație se amestecă soluția tampon cu proba de analizat. Se ține celula pe o baie de apă la 40 – 45°C timp de 1 h. Din când în când, prin ușoare mișcări de rotire se mai agită celula. În acest timp HCN degajat este absorbit în soluția de NaOH din nacelă. Se lasă să se răcească. Din nacelă se ia în lucru fie 1 mL, fie tot volumul (2 mL), care se trece într-o eprubetă, se neutralizează cu un volum egal de soluție HCl 0,2 N, peste care se adaugă 1 mL soluție cloramină T. Se agită și se așteaptă 2 – 3 minute pentru oxidarea cianurilor la clor-cian. Se adaugă apoi 3 mL reactiv piridin-barbituric. Se agită și exact la 10 minute se face citirea la un fotometru la lungimea de undă de 580 nm. Evaluarea concentrațiilor de cianură se face față de o curbă etalon pregătită pentru următoarele concentrații de CN^- : 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00 γ în probă.

OBSERVAȚII: În cazul când se ia în lucru un volum de 1 mL din nacelă, se mai adaugă în eprubeta de lucru 1 mL apă distilată.

B. Varianta determinării cianurilor libere fără difuziune

Se lucrează direct pe apa de analizat, adusă la pH = 7 - 8, în caz că a fost conservată ca NaOH. Se iau în lucru tot 2 mL de apă urmând același procedeu ca mai sus. În cazul acesta sensibilitatea scade, concentrația minimă care poate fi determinată fiind 0,05 mg CN^- /L.

Prepararea scării etalon

Într-o serie de eprubete se introduc din soluția etalon de cianură diluată următoarele concentrații în ioni CN^- : 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00 γ . Volumul se aduce la 2 mL cu apă bidistilată, se adaugă în fiecare eprubetă aceiași reactivi cum s-a dat la tehnica de lucru a metodei de determinare prin microdifuzie, citirile colorațiilor obținute pentru fiecare concentrație în parte fiind făcute la un aparat optic la o lungime de undă de 580 nm, pe abscisă fiind trecute concentrațiile luate în lucru iar pe ordonată extincțiile obținute.

Calcularea rezultatelor

$$\text{Cianuri} = \frac{A \cdot 1000}{20} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

A - concentrația în mg CN^- corespunzătoare extincției, față de scara etalon (în cazul când s-a luat în lucru tot volumul de lichid din nacelă – 2 mL).

2.13. DETERMINAREA FOSFAȚILOR⁽²²⁾

Metoda se aplică pentru conținuturi de 0,1 ... 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$.

Prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă, metoda se poate folosi și în cazul apelor al căror conținut de fosfați este mai mare de 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$.

La prepararea soluțiilor și efectuarea analizelor se folosesc reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată, în text-apă.

La diluarea soluțiilor concentrate, diluția se exprimă sub forma A + B (1 + 1 : 1 + 2 etc.) în care primul termen reprezintă volumul soluției concentrate, iar al doilea termen, volumul de apă sau alt solvent cu care se efectuează diluția.

Toate cântăririle se fac cu precizie de 0,0002 g, dacă nu se specifică altfel.

Probele de apă se recoltează în vase de sticlă spălate cu acid clorhidric 10 %, apoi cu apă curentă și clătite de cel puțin trei ori cu apă bidistilată.

În cazul în care analiza nu se efectuează imediat după recoltare, proba se poate păstra la temperatura de + 4°C maximum 24 h.

OBSERVAȚIE: Se interzice folosirea detergenților pentru curățarea sticlăriei, deoarece conțin în compoziția lor fosfați.

Îndepărtarea substanțelor interferente

La determinarea fosfaților interferează clorurile, când conținutul depășește 200 mg Cl^-/L și calciul, când conținutul depășește 200 mg Ca^{2+}/L .

Îndepărtarea acestor interferențe se face prin diluarea probei de analizat, cu apă bidistilată, în balon cotat, astfel încât conținutul de cloruri și/sau de calciu al acesteia să fie maximum 200 mg/L.

OBSERVAȚIE: La determinarea conținutului de fosfați pot interfera și silicații, azotații, fierul(III), aluminiul și manganul(II) în cazul când depășesc următoarele concentrații: 200 mg SiO_2/L , 50 mg NO_3^-/L , 50 mg Fe(III)/L , 200 mg Al(III)/L , 200 mg Mn(II)/L .

Principiul metodei

Anionul fosfat, în mediu acid, reacționează cu molibdatul de amoniu, formând acidul fosfomolibdenic, care este redus cu sulfat de hidrazină la un complex de culoare albastră. Absorbanța complexului format este proporțională cu concentrația de fosfat și se măsoară fotometric la lungimea de undă de 720 nm.

Aparatură și materiale

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru cu filtru roșu;
- Plită electrică;
- Vase conice de 100 mL;
- Baloane cotate de 50, 100 și 200 mL;
- Balon de 100 mL;
- Refrigerent cu reflux;
- Biuretă cu valoarea diviziunii de 0,1 mL;
- Pipetă.

OBSERVAȚIE: Sticlăria utilizată în cursul determinării trebuie curățată conform cerințelor.

Reactivi

- Acid clorhidric 10 %.
- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 4 și 5 N.
- Fenolftaleină, soluție 1 % în alcool etilic 50 % vol.
- Hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu, soluție 5 N.
- Molibdat-hidrazină, soluție. Într-un balon cotat de 200 mL se introduc: 5 mL soluție de acid sulfomolibdenic obținut în

balon cotate de 100 mL, din 2,5 g molibdat de amoniu $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, dizolvat și adus la semn cu acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 4 și 2 mL soluție 0,15 % de sulfat de hidrazină. Se completează la semn cu apă. Reactivul se prepară în momentul determinării și se conservă maximum 3 h.

- Soluție etalon de fosfat:

- a) soluție etalon de rezervă: într-un balon cotate de 1000 mL, se introduc 1,4320 g dihidrogenofosfat de potasiu (KH_2PO_4) sau 1,6424 g dihidrogenofosfat de sodiu ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), se dizolvă și se completează la semn cu apă. 1 mL soluție etalon de rezervă conține 1 mg PO_4^{3-} ;
- b) soluție etalon de lucru: într-un balon cotate de 100 mL, se introduce 1 mL soluție etalon de rezervă și se aduce la semn cu apă. 1 mL soluție etalon de lucru conține 0,01 mg PO_4^{3-} .

Mod de lucru

Determinarea fosfaților liberi

Într-un vas conic de 100 mL, se introduc cu pipeta 25 mL probă. În cazul când conținutul de clor și/sau calciu depășește valorile specificate sau când conținutul de fosfați depășește 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, se ia un volum mai mic de probă și se completează la 25 mL cu apă. Se adaugă 20 mL soluție molibdat-hidrazină.

În vas se introduce o perlă de sticlă și se încălzește la fierbere timp de 10 minute.

După răcire, proba se transvazează într-un balon cotate de 50 mL și se completează la semn cu apă.

În paralel se execută în mod identic o probă de control a reactivilor din 25 mL apă, peste care se adaugă 20 mL soluție molibdat-hidrazină.

Se măsoară absorbanta probei de analizat la lungimea de undă de 720 nm sau cu filtru roșu în cuve cu grosimea adecvată a stratului, folosind ca soluție de referință proba de control a reactivilor.

Se citește pe curba de etalonare masa de fosfați în miligrame corespunzătoare absorbantei obținute.

Determinarea fosfaților totali

Într-un balon de 100 mL, se introduc 50 mL probă și 1 mL acid sulfuric 5 N. Se atașează refrigerentul cu reflux și se fierbe 90 minute. După răcirea probei, se pune o picătură de fenolftaleină și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu până la apariția culorii roz. Proba titrată se trece într-un balon cotat de 100 mL și se aduce la semn cu apă. După omogenizare, din balonul cotat se iau 25 mL soluție sau un volum mai mic care se aduce la 25 mL cu apă (în cazul când interferențele depășesc valorile specificate anterior sau când conținutul de fosfați depășește 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$), și se supune în continuare fazelor de analiză prevăzute mai sus.

Trasarea curbei de etalonare

În șase vase conice de 100 mL, se introduc: 0; 0,5; 1; 1,5; 2,5 și 5 mL soluție etalon de lucru de fosfați, peste care se adaugă apă până la un volum de 25 mL. Se adaugă apoi în fiecare vas câte 20 mL soluție molibdat-hidrazină și se prelucrează conform modului de lucru. Soluțiile conțin 0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,025 și 0,050 mg PO_4^{3-} .

Se măsoară absorbanta fiecărei soluții folosind ca soluție de referință soluția zero (0).

Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă valoarea absorbantei citite la aparat și pe ordonată, masa de fosfați corespunzătoare în miligrame.

Calcul

Conținutul de fosfați se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Fosfați} = \frac{c \cdot r}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - masa de fosfați citită pe curba de etalonare, în miligrame;
- r - raportul de diluție, în cazul determinării conținutului de fosfați totali;
- V - volumul probei luate pentru determinare, în mL.

2.14. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE BIOXID DE CARBON

DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON AGRESIV

Principiul metodei se bazează pe faptul că bioxidul de carbon liber (agresiv) transformă carbonatul de calciu în bicarbonat, care se titrează cu o soluție de acid clorhidric în prezență de metilorange.

În acest scop, se iau două probe identice de apă în vase conice de 500 mL cu dop rodat. Într-unul din vase se introduc 3 – 5 g CaCO_3 și după agitare se lasă în repaus minimum 24 de ore. Într-un alt vas se pipetează 100 mL din lichidul limpede de deasupra precipitatului, se adaugă 2 – 3 picături de metilorange (0,1 %) și se titrează cu HCl 0,1 N.

La fel se procedează și cu proba de apă în care nu s-a introdus CaCO_3 .

Diferența dintre cele două titrări arată volumul de HCl 0,1 N folosit la titrarea CO_2 agresiv.

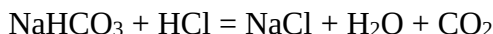
Un milimetru soluție de HCl 0,1 N corespunde la 4,4 mg CO_2 .

Dacă se titrează 100 mL probă de apă, atunci:

$$\text{mg CO}_2/\text{L} = V_{\text{HCl}} \cdot 44$$

DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON DIN BICARBONAȚI

Bicarbonații se determină prin titrare cu acid clorhidric, în prezența indicatorului metilorange.



O probă de apă de 100 mL se introduce într-un vas conic, se adaugă 1 – 2 picături de indicator și se titrează cu o soluție de HCl 0,1 N până la virarea culorii de la galben la galben-portocaliu. Dacă la titrare s-au utilizat V mililitri de HCl, calculul se efectuează astfel:

$$\text{CO}_2 \text{ din bicarbonați, în mg/L} = 44 \cdot V$$

sau

$$\text{HCO}_3^-, \text{ în mg/L} = 61 \cdot V$$

Împreună cu bicarbonații se titrează și carbonații. În acest caz, rezultatele se corectează prin scăderea carbonaților, determinați ca mai jos.

DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON DIN CARBONAȚI

Carbonații se neutralizează cu acid clorhidric până la treapta de bicarbonați, utilizând ca indicator fenolftaleina.

Rațiunea pentru care se utilizează acest indicator este aceea că pH-ul punctului de echivalență, în reacția amintită, se situează în domeniul alcalin. Astfel, cunoscând valorile celor două constante de disociere pentru acidul carbonic, $K_1 = 4,6 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$, se poate calcula pH-ul.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{25,76 \cdot 10^{-18}} = 5,87 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 9 - \log 5,07 \approx 8, \dots$$

100 mL probă de apă se aduc într-un vas conic și se tratează cu câteva picături de fenolftaleină. Dacă proba se colorează în roz persistent, aceasta conține carbonați. În cazul în care alcalinitatea are alte cauze (de exemplu ape poluate) determinarea carbonaților prin această metodă este exclusă. Dacă la

adăugarea fenolftaleinei proba de apă nu se colorează, înseamnă că apa respectivă nu conține carbonați.

Alcalinitatea datorită carbonaților se titrează cu o soluție de HCl 0,05 N până când culoarea soluției devine slab roz (aproape de decolorare). Notând cu V – volumul soluției HCl folosit la titrare:

$$\text{CO}_2 \text{ din carbonați, în mg/L} = 2,2 \cdot V \cdot \frac{1000}{100} = 22 \cdot V$$

Cantități mici de anion CO_3^{2-} ($10^{-4} - 10^{-6}$ M) în apele naturale se pot determina turbidimetric cu BaCl_2 , sau radiometric prin precipitarea cu SrCl_2 și NH_4OH . În ultimul caz, după filtrarea, spălarea și uscarea SrCO_3 , se analizează ^{13}C .

Tabel 16. Relația dintre bioxidul de carbon și pH-ul apei

Repartizarea CO_3^{2-}	pH	Domeniul de viraj al indicatorului
Aciditate anormală	0	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	3,1 - 4,5	Metilorange
HCO_3^-	4,5 – 8,3	Fenolftaleină
	8,3 – 9,8	
CO_3^{2-}	9,8 – 10,6	
Alcalinitate anormală	14,0	

2.15. DETERMINAREA ALCALINITĂȚII ȘI ACIDITĂȚII⁽²³⁾

Alcalinitatea se datorează prezenței în apa potabilă a bicarbonaților, carbonaților și hidroxizilor și mai rar a boraților, silicaților, fosfaților, hidrosulfurilor etc.

Alcalinitatea datorată bazelor libere și carbonaților, determinată prin titrare în prezența fenolftaleinei, la $\text{pH} = 8,4$ constituie alcalinitatea permanentă și se notează cu P.

Alcalinitatea datorată bazelor libere, carbonaților, bicarbonaților etc., determinată prin titrare în prezența metilorangeului, la $\text{pH} = 4,6$ constituie alcalinitatea totală și se notează cu T.

Aciditatea se datorează prezenței în apa potabilă a bioxidului de carbon liber, a acizilor minerali și a sărurilor acizilor tari cu baze slabe.

Aciditatea datorată bioxidului de carbon liber, acizilor minerali și sărurilor acizilor tari cu baze slabe, determinată prin titrare în prezența fenolftaleinei constituie aciditatea totală.

Aciditatea datorată acizilor minerali determinată prin titrare în prezența metilorangeului constituie aciditatea minerală.

Pentru analize se vor folosi reactivi de calitate p.a. sau de calitate echivalentă și apă distilată.

DETERMINAREA ALCALINITĂȚII

Principiul metodei

Metoda constă în neutralizarea unui volum de apă de analizat cu un acid mineral diluat, în prezența unui indicator.

Reactivi

- Acid clorhidric 0,1 N cu factor cunoscut;
- Fenolftaleină, soluție alcoolică 1 %: 1 g fenolftaleină se dizolvă în 50 mL alcool etilic 95 %, se neutralizează cu hidroxid de sodiu soluție 0,1 N până la colorație slab roz și se completează volumul până la 100 mL cu alcool etilic 70 %;
- Metilorange, soluție 0,1 %;
- Tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 N;
- Cloroform;
- Eritrosină, soluție 0,1 %.

Îndepărtarea substanțelor interferente

La determinarea alcalinității interferează clorul rezidual liber, aluminiul și fierul.

Clorul rezidual liber se îndepărtează prin adăugarea unei cantități echivalente de tiosulfat de sodiu.

Aluminiul și fierul se îndepărtează prin modul de lucru.

Modul de lucru

Determinarea alcalinității permanente (P)

Într-un pahar de laborator se introduc 100 mL apă de analizat, se adaugă 1 sau 2 picături de soluție de fenolftaleină și se titrează cu acid clorhidric, până la dispariția culorii roz.

Determinarea alcalinității totale (T)

Într-un pahar de laborator se introduc 100 mL apă de analizat, se adaugă 1 sau 2 picături de soluție de metilorange și se titrează cu acid clorhidric până la colorarea soluției în galben-portocaliu.

Determinarea alcalinității în cazul apelor colorate, tulburi sau cu conținut de aluminiu sau fier

Într-un pahar de laborator se introduc 100 mL apă de analizat, se adaugă 5 mL cloroform și 2,5 mL soluție de eritrosină. În cazul unei ape alcaline cloroformul se colorează în roz, iar în cazul unei ape acide cloroformul rămâne incolor.

În cazul colorării în roz, proba de apă se titrează cu acid clorhidric, agitând puternic după fiecare adăugare de acid, până când culoarea cloroformului virează de la roz la incolor.

Calcul

Alcalinitatea se exprimă în mL acid clorhidric 0,1 N la 100 mL probă (mval/L) și se calculează cu formula:

$$\text{Alcalinitate} = V \cdot f \quad (\text{mL}/100 \text{ mL sau mval/L})$$

în care:

- V - volumul de acid clorhidric 0,1 N, folosit la titrarea a 100 mL apă de analizat, în mL;
- f - factorul acidului clorhidric 0,1 N.

Interpretarea rezultatelor

Considerând că întreaga alcalinitate se datorează numai prezenței bicarbonaților, carbonaților și hidroxizilor și deci în apa de analizat lipsesc acizii slabi (silicic, fosforic și boric), iar prezența concomitentă a hidroxizilor și bicarbonaților în aceeași probă este incompatibilă, din datele obținute rezultă:

- alcalinitatea se datorează prezenței carbonaților atunci când alcalinitatea permanentă (P) este mai mare ca zero dar mai mică decât alcalinitatea totală (T);

- alcalinitatea se datorează prezenței hidroxizilor atunci când alcalinitatea permanentă (P) este mai mare decât jumătate din alcalinitatea totală (T);
- alcalinitatea se datorează prezenței bicarbonaților și carbonaților atunci când alcalinitatea permanentă (P) este mai mică decât jumătate din alcalinitatea totală (T).

Relațiile dintre alcalinitatea permanentă și alcalinitatea totală rezultă din tabelul de mai jos:

Tabel 17. Relațiile dintre alcalinitatea permanentă și alcalinitatea totală

Rezultatul titrării	Alcalinitatea hidroxizilor (OH^-)	Alcalinitatea carbonaților (CO_3^{2-})	Alcalinitatea bicarbonaților (HCO_3^-)
$P = 0$	0	0	T
$P < 1/2 T$	0	2 P	$T - 2 P$
$P = 1/2 T$	0	2 P	0
$P > 1/2 T$	$2 P - T$	$2 (T - P)$	0
$P = T$	T	0	0

DETERMINAREA ACIDITĂȚII

Principiul metodei

Metoda constă în neutralizarea unui volum de apă de analizat, cu o bază tare, în prezența unui indicator.

Reactivi

- Hidroxid de sodiu, soluție 0,1 N obținută prin diluarea cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită a unei soluții saturate de hidroxid de sodiu, preparate după cum urmează: 550 g

hidroxid de sodiu se dizolvă în 500 mL apă. Se lasă în repaus într-o butelie de sticlă închisă cu dop de cauciuc pentru depunerea carbonatului și se determină concentrația soluției limpezi de deasupra;

- Fenolftaleină, soluție alcoolică 1 %;
- Metilorange, soluție 0,1 %;
- Tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 N.

Îndepărtarea substanțelor interferente

La determinarea acidității interferează clorul rezidual liber, care se îndepărtează prin adăugarea unei cantități echivalente de tiosulfat de sodiu.

Modul de lucru

Determinarea acidității totale

Într-un pahar de laborator se introduc 100 mL apă de analizat, se adaugă una sau două picături de soluție de fenolftaleină și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu, până la apariția unei colorații slab roz, persistente.

Determinarea acidității minerale

Într-un pahar de laborator se introduc 100 mL apă de analizat, se adaugă 1 sau 2 picături de soluție de metilorange și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu, până la apariția unei colorații galben-portocalii.

Calcul

Aciditatea se exprimă în mL hidroxid de sodiu 0,1 N la 100 mL probă (mval/L) și se calculează cu formula:

$$\text{Aciditate} = V \cdot f \quad (\text{mL}/100 \text{ mL sau mval/L})$$

în care:

- V - volumul soluției de hidroxid de sodiu 0,1 n, folosit la titrarea a 100 mL apă de analizat, în mL;
- f - factorul acidului clorhidric 0,1 N.

2.16. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SODIU

Principiul metodei

Atomii de sodiu emit radiații cu o anumită lungime de undă, a căror intensitate este măsurată prin fotometrie. Metoda este aplicabilă între concentrații de 0,5 – 50 mg Na⁺/L de apă.

Recoltarea probelor

Probele de apă se recoltează de preferință în vase de polietilenă. Pentru conservare se adaugă câte 2 mL/L acid azotic (1 : 1) pentru a avea în probă pH-ul 2.

Reactivi și materiale

- Soluție etalon de clorură de sodiu stoc: 2,542 g NaCl uscat în prealabil la 140°C la masă constantă se aduc cu apă distilată la 1000 mL într-un balon cotat. 1 mL conține 1 mg Na⁺.
- Soluție etalon de lucru: 100 mL de soluție etalon stoc de NaCl se aduc într-un balon cotat de 1 L la semn cu apă distilată. 1 mL conține 0,1 mg Na⁺. Ambele soluții se păstrează în flacoane de polietilenă bine închise.
- Soluție tampon pentru mascarea interferenței elementelor K, Li, Ca, Mg. Într-un balon cotat de 1 L se introduc 2,5 g KCl, 10 g CaCl₂ · 6 H₂O, 5 g MgCl₂ · 6 H₂O și 1 g LiCl. Se adaugă apă distilată până la semn. Se păstrează în vase din polietilenă.
- Acid azotic 1:1.
- Flamfotometru cu aer-gaz metan. Se deschide la început butelia de aer, reglându-se presiunea la 600 g/mL. Se deschide butelia

de gaz metan, la o presiune mică, având pregătită o flacără, cu care se aprinde becul de gaz. Se reglează apoi presiunea gazului pentru a avea conul albastru al flăcării cât mai înalt dar nu în afara filtrului de 585 nm, adus în poziția traiectului razelor luminoase. Ordinea manipulării trebuie respectată.

Mod de lucru

Pentru pregătirea curbei de etalonare, în 6 baloane cotate de 100 mL se pun soluțiile indicate în tabelul 18.

Tabel 18. Pregătirea curbei de etalonare pentru determinarea sodiului din apă

Nr. crt.	Reactivi (mL)	Baloane cotate nr.					
		1	2	3	4	5	6
1	Soluție etalon de lucru (mL)	5	10	20	30	40	50
2	Soluție tampon (mL)	1	1	1	1	1	1
3	Apă distilată (mL)	94	89	79	69	59	49
Correspondența în mg Na ⁺ /L		5	10	20	30	40	50

Aceste soluții trebuie păstrate în flacoane de polietilenă, închise cu grijă. Se pot face etaloane sub valoarea de 5 mg Na⁺/L. Se plasează filtrul “Na” pe traiectul razelor luminoase, având manevrată fanta la valoarea indicată în prospect pentru elementul Na.

Sub capilara vaporizatorului se plasează o capsulă, în care se găsește apă distilată. Se deschide fanta și se vaporizează apa distilată în flacără, reglându-se galvanometrul la zero. Apoi se înlocuiește apa distilată cu soluția etalon cea mai concentrată. După 15 secunde de vaporizare se aduce spotul galvanometrului la valoarea 90 cu butonul de reglare grosieră și apoi cu cel de reglare fină.

Se vaporizează apoi celelalte soluții, în ordinea descrescătoare, notându-se valoarea deviației galvanometrului. După fiecare soluție etalon, se

va vaporiza apă distilată. Se trasează o curbă etalon folosită pentru concentrații de 50 mg Na⁺/L.

Se procedează identic pentru celelalte etaloane în ordine descrescătoare, cărora li se aduce spotul galvanometrului la valoarea de 90. În acest fel fiecare din etaloane va avea curba sa proprie. Curbele vor fi efectuate la fiecare lot de analiză.

Analiza probei de apă

Se vaporizează apa distilată circa 15 secunde, reglându-se galvanometrul la zero. Se vaporizează o soluție din gama etaloanelor, alegându-se aceea a cărei concentrație să fie superioară celei existente în probă, față de care se aduce spotul galvanometrului la 90. Se vaporizează iarăși apă distilată, după care se vaporizează proba de apă, notându-se deviația spotului.

Dacă în cursul măsurării unei ape de analizat, spotul galvanometrului iese de pe scară, proba se diluează cu apă distilată. Etalonarea trebuie afectată înaintea fiecărei serii de probe.

Calcul

Valorile obținute pe probele de apă, se interpretează direct pe curbele de etalonare potrivite, deci față de care s-a adus spotul galvanometrului la 90, ținând cont de diluție și se exprimă în mg Na⁺/L.

2.17. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE CALCIU⁽²⁴⁾

Metodele de determinare a conținutului de calciu din apa potabilă:

- Metoda spectrometrică de absorbție atomică. Metoda se aplică pentru conținuturi de calciu de 0,5 ... 5 mg/L. Eroarea metodei este de ± 10 %. Metoda se aplică și în cazul probelor de apă care au un conținut până la 250 mg Ca/L, prin diluarea probei pentru ca valorile citite la aparat să se încadreze în domeniul de linearitate al curbei de etalonare.
- Metoda complexonometrică. Metoda se aplică pentru conținuturi de calciu de 5 ... 100 mg/L. Metoda se aplică și în cazul probelor care au un conținut de calciu mai mare de 100 mg Ca/L, după diluarea corespunzătoare a probei. În caz de litigiu se folosește metoda spectrometrică de absorbție atomică.

Reactivii folosiți pentru efectuarea analizei trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă.

La efectuarea analizei și pentru prepararea soluțiilor de reactivi se folosește apă bidistilată, în text-apă.

Ca rezultat final al unei analize se consideră media aritmetică a valorilor obținute la două determinări efectuate în paralel, ale căror diferențe nu trebuie să depășească valorile specificate la metoda respectivă.

Luarea și pregătirea probelor

Volumul probei de apă este de 0,1 L. Probele se iau în vase de sticlă cu dop șlefuit. Vasele de sticlă se spală în prealabil cu amestec sulfocromic, apă curentă, acid azotic 4 % și în final cu apă.

Determinarea calciului trebuie efectuată imediat după luarea probei. În cazul în care determinarea nu se efectuează imediat, probele de apă se conservă.

În cazul aplicării metodei spectrometrice de absorbție atomică proba se acidulează, imediat după recoltare, cu acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) (1mL acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) la 100 mL probă) și se poate păstra 7 zile.

METODA SPECTROMETRICĂ DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Principiul metodei

Calciul se determină prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără reducătoare aer-acetilenă, măsurând absorbția unei probe la care s-a adăugat clorura de lantan pentru reducerea interferențelor, la lungimea de undă de 422,7 nm.

Aparatură

- Spectrofotometru de absorbție atomică cu flacără aer-acetilenă și prevăzut cu lampă cu catod scobit de calciu.

Reactivi

- Acid clorhidric 0,1 M.
- Clorură de lantan, soluție 20 g La/L: într-un balon cotat de 1000 mL se dizolvă 23,4500 g oxid de lantan (La_2O_3) în 50 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) sub răcire. **Atenție - Reacție violentă!** Se aduce soluția la semn cu apă și se omogenizează.
- Soluții etalon de calciu:
 - a) Soluție etalon de rezervă: într-un pahar de laborator se introduc 2,500 g carbonat de calciu, ținut în prealabil 2 h la o etuvă la $105 \pm 3^\circ\text{C}$ și apoi răcit în exsicator până la temperatura camerei și se adaugă picătură cu picătură acid clorhidric 10 %, sub

agitare, până când tot carbonatul s-a dizolvat. Se evită excesul de acid clorhidric. Se fierbe câteva minute. Soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 1000 mL, se aduce la semn cu acid clorhidric 10 % și se omogenizează. 1 mL soluție etalon de rezervă conține 1 mg calciu.

- b) Soluție etalon de lucru: într-un balon cotat de 100 mL se introduc 5 mL soluție etalon de rezervă, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. 1 mL soluție etalon de lucru conține 0,05 mg calciu.

Interferențe

În determinarea calciului din apa potabilă prin metoda spectrometrică de absorbție atomică interferează ionii fosfat, sulfat, fluorură și aluminiu. Aceste interferențe se reduc prin adăugarea de clorură de lantan, astfel încât concentrația lantanului în proba pentru măsurarea absorbției să fie de 0,1 ... 1 %.

Pregătirea aparatului

Spectrometrul de absorbție atomică se aduce în stare de funcționare conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului, la lungimea de undă de 422,7 nm și linia de bază stabilă.

Pentru stabilizarea temperaturii arzătorului se aspiră apă în flacără, minim 10 min înainte de începerea determinării.

Mod de lucru

Într-un balon cotat de 50 mL se adaugă 10 ml soluție clorură de lantan, un volum de probă de apă potabilă ($V = 1 \dots 45$ mL), luat și pregătit conform modului de recoltare se aduce la semn cu acid clorhidric.

OBSERVAȚIE: Concentrația de calciu în proba luată în lucru trebuie să se încadreze în domeniul de liniaritate al curbei de etalonare (0,5 ... 5 mg Ca/L).

Se determină absorbanta soluției din balonul cotate de 50 mL.

În paralel cu proba de analizat se pregătesc în mod identic minim trei probe martor, folosind apă în locul probei de analizat (pentru controlul reactivilor) și minim trei probe etalon cu conținuturi diferite de calciu (pentru verificarea curbei de etalonare).

Se măsoară absorbantele probelor martor și ale probelor etalon.

Ca absorbantă a probei martor se consideră media aritmetică a absorbanțelor celor trei probe martor.

Absorbanta probei martor se scade din valoarea absorbantei probei de analizat.

Se citește pe curba de etalonare conținutul de calciu corespunzător absorbantei obținute.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o serie de șase baloane cotate de 50 mL se introduc câte 0; 0,5; 1; 2; și 5 mL soluție etalon de lucru de calciu și câte 5 mL soluție de clorură de lantan. Se aduce la semn cu acid clorhidric și se omogenizează. Suspensiile obținute conțin: 0; 0,5; 1; 2; 3 și 5 mg Ca/L.

Se măsoară absorbantele probelor etalon. Din absorbantele probelor etalon se scade absorbanta probei 0 (zero).

Se trasează curba de etalonare înscriind pe abscisă concentrațiile de calciu iar pe ordonată valorile absorbanțelor corespunzătoare.

Curba de etalonare se verifică la fiecare serie de analize.

Calcul

Conținutul de calciu se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Calciu} = \frac{c \cdot V_1 \cdot r}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - conținutul de calciu citit pe curba de etalonare, în mg/L;
- V₁ - volumul soluției pregătite pentru măsurarea absorbției, în mL (V₁ = 50 mL);
- V - volumul probei de apă potabilă luat în lucru, în mL;
- r - raportul de diluție a probei, dacă este cazul.

Diferențe admise

Diferența admisă între două determinări efectuate în același laborator este de maxim 20 % din media lor aritmetică.

Diferența admisă între două determinări efectuate în două laboratoare este de maxim 30 % din media lor aritmetică.

METODA COMPLEXONOMETRICĂ

Principiul metodei

Ionii de calciu din proba de apă la pH 12 ... 13 se titrează cu soluție EDTA în prezența amestecului indicator murexid - verde de naftol B până la virajul culorii roșii în violet.

Ionii de magneziu se precipită sub formă de hidroxid de magneziu și nu interferează în determinare.

Aparatură

- Biuretă cu capacitatea de 25 mL și intervalul de gradăție de 0,05 mL.

Reactivi

- Hidroxid de sodiu, soluție 2 M: într-un balon cotate de 100 mL se introduc 8 g hidroxid de sodiu, se dizolvă în apă, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. Soluția se păstrează în recipient de masă plastică cu capacitatea de 100 mL sau aproximativ, bine închis pentru a evita contactul soluției cu bioxidul de carbon din aer.
- EDTA soluție 0,01 M: într-un balon cotate de 1000 mL se dizolvă 3,7226 sare disodică a acidului etilen-dinamo-tetra-acetic (Complexon III) uscată 2 h la 80°C, în circa 900 mL apă, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. Soluția se păstrează în recipient de masă plastică și se verifică concentrația din timp în timp cu 20 mL soluție etalon de calciu diluată la 50 mL cu apă. Concentrația soluției de EDTA (c) este dată de formula:

$$c = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$$

în care:

- C_1 - concentrația molară a soluției de calciu ($C_1 = 0,01$ M);
 - V_1 - volumul soluției etalon de calciu folosită la titrare, în mililitri;
 - V_2 - volumul soluției de EDTA luat în lucru, în mililitri.
-
- Soluție etalon de calciu 0,01 M: într-un vas conic de 500 mL se introduc 1 g carbonat de calciu, ținut în prealabil 2 h în etuvă la $105 \pm 3^\circ\text{C}$ și se adaugă picătură cu picătură acid clorhidric 10 % sub agitare, până când tot carbonatul s-a dizolvat. Se evită excesul de acid clorhidric. Se adaugă 200 mL apă, se fierbe câteva minute, se răcește, se adaugă câteva

picături de roșu de metil și se adaugă amoniac soluție 3 M până când soluția devine portocalie. Se trece cantitativ soluția într-un balon cotat de 1000 mL, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează. 1 mL soluție etalon de calciu conține 0,4008 mg (0,01 milimoli) calciu.

- Amestec indicator: se triturează 0,20 g murexid, 0,05 verde de naftol B și 20 g clorură de sodiu. Se păstrează în vase de culoare brună, bine închise.

Interferențe

În determinarea calciului din apa potabilă prin metoda complexometrică interferă aluminiul, bariul, plumbul, fierul, cobaltul, cuprul, magneziul, staniul și zincul.

Ortofosfați în concentrații mai mari de 1 mg/L precipită calciul la pH-ul de titrare.

Dacă titrarea se efectuează prea încet sau la un conținut de calciu mai mare de 100 mg/L precipită carbonatul de calciu.

Interferența fierului (în concentrații de până la 30 mg/L) se elimină prin adăugarea în probă, înainte de dozare, a 250 mg cianură de sodiu sau a 1 ... 3 mL de trietanolamină.

Atenție: pH-ul probei de analizat trebuie să fie alcalin.

Interferența cuprului, cobaltului și zincului poate fi micșorată prin adăugarea de cianură de sodiu.

Interferența aluminiului se reduce prin adăugarea de trietanolamină.

Dacă interferențele nu pot fi eliminate se utilizează metoda spectrometrică de absorbție atomică.

Mod de lucru

Într-un vas conic de 250 mL se introduc cu o pipetă 25,0 mL probă. Se adaugă 1 mL soluție de hidroxid de sodiu (până la pH 12 ... 13) și 0,1 g amestec indicator. Se agită soluția și se titrează imediat, cu soluție EDTA, până la virajul culorii roșu în violet.

Calcul

Conținutul de calciu se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Calciu} = \frac{1000 \cdot 0,4008 \cdot V_1 \cdot r}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

0,4008 - masa de calciu, în mg corespunzătoare la 1 mL soluție EDTA 0,01

M;

V_1 - volumul de soluție de EDTA folosit la titrare, în mL;

r - raportul de diluție al probei, dacă este cazul;

V - volumul probei de apă luată pentru determinare, în mL.

2.18. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE MAGNEZIU⁽²⁵⁾

Metoda este aplicabilă pentru conținuturi de magneziu de maximum 12 mg Mg^{2+} /L.

Sensibilitatea metodei este de 0,5 mg Mg^{2+} /L.

Probele de apă se iau în butelii de sticlă sau polietilenă. Probele nu se conservă.

Efectuarea analizei se face, pe cât posibil, imediat sau la cel mult 24 ore de la recoltare, dacă buteliile au fost închise ermetic și menținute la temperatură joasă (cca. + 4°C).

Principiul metodei

Magneziul formează cu galbenul de titan în mediu alcalin și în prezența unui coloid protector, un lac de culoare portocaliu – roșie.

Intensitatea culorii este proporțională cu cantitatea de magneziu din probă și se determină colorimetric la lungimea de undă de 545 nm.

Reactivi

Reactivii utilizați la determinare vor fi de calitate p.a. sau de calitate echivalentă, iar apa distilată, sau de puritate echivalentă, în text, apă.

- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție 5 %.
- Clorură de calciu, soluție: 0,3 g carbonat de calciu (CaCO_3) se introduc într-un balon cotat de 100 mL și se adaugă, cu picătura, acid clorhidric 10 % până la completa dizolvare a carbonatului. Se completează apoi cu apă până la semn.
- Coloid protector, soluție: 1 g amidon se dizolvă în 5 mL apă rece apoi se toarnă încet și amestecând în 70 mL apă la

fierbere; se răcește, se adaugă 2,5 mL glicerină și se aduce la 100 mL cu apă.

- Galben de titan ($C_{28}H_{19}O_6N_5S_4Na_2$) soluție 0,05 %.
- Hidroxid de sodiu soluție 2 N.
- Soluții etalon:
 - a) Soluție etalon A: 8,1085 g sulfat de magneziu ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) se introduc într-un balon cotate de 1000 mL și se aduc cu apă până la semn. 1 mL soluție etalon A conține 0,8 mg Mg^{2+} .
 - b) Soluție etalon B: 2,5 mL soluție etalon A se introduc într-un balon cotate de 100 mL și se completează cu apă până la semn. 1 mL soluție etalon B conține 0,02 mg Mg^{2+} .
- Trietanlamină, soluție 10 %.

Mod de lucru

Într-un balon cotate de 25 mL se introduc 10 mL apă de analizat apoi reactivii în ordinea și în cantitățile care urmează:

- 1 mL soluție de clorură de calciu;
- 1 mL soluție de clorhidrat de hidroxilamină;
- 1 mL soluție de trietanlamină;
- 2 mL soluție de coloid protector;
- 5 mL soluție de galben de titan;
- 5 mL soluție de hidroxid de sodiu.

Se agită soluția și se lasă 15 min pentru dezvoltarea culorii.

Intensitatea culorii soluției se măsoară la un spectrofotometru, într-o cuvă cu grosimea stratului de 1 cm, la 545 nm, față de o probă martor pregătită în același mod, însă cu apă distilată în locul probei de apă de analizat.

Valoarea obținută pentru extincție se citește pe curba de etalonare și se află concentrația de magneziu, în mg.

Observație: În cazul când apa de analizat conține peste 10 mg Mg^{2+}/L , se iau în lucru un volum mai mic de 10 mL și se completează cu apă distilată până la 10 mL.

Trasarea curbei de etalonare

În șase baloane cotate de câte 25 mL, se introduc reactivii în ordinea și în cantitățile indicate în tabelul 19.

Tabel 19. Pregătirea soluțiilor etalon necesare trasării curbei de etalonare utilizată pentru determinarea magneziului din apă

Soluție etalon B, mL	0	0,5	1	2	4	6
Apă distilată, mL	10	9,5	9	8	6	4
Soluție de clorură de calciu, mL	1	1	1	1	1	1
Soluție de clorhidrat de hidroxilamină, mL	1	1	1	1	1	1
Soluție de trietanolamină, mL	1	1	1	1	1	1
Soluție de coloid protector, mL	2	2	2	2	2	2
Soluție de galben de titan, mL	5	5	5	5	5	5
Soluție de hidroxid de sodiu, mL	5	5	5	5	5	5
Conținut de Mg, mg	0	0,01	0,02	0,04	0,08	0,12

În continuare, se procedează ca la modul de lucru.

Se colorimetrează soluțiile față de soluția zero care constituie soluția de referință, iar valorile obținute se înscriu pe o curbă ce reprezintă variația extincției în funcție de concentrația de magneziu, în mg.

Calcul

$$\text{Magneziu} = \frac{c}{V} \cdot 100 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - conținutul de magneziu în soluția colorimetrată, citit pe curba de etalonare, în mg;
- V - volumul de apă luat în lucru, în mL.

2.19. DETERMINAREA DURITĂȚII TOTALE, TEMPORARE ȘI PERMANENTE⁽²⁶⁾

Prin duritatea totală se înțelege suma cationilor metalici prezenți în apă, în afară de cationii metalelor alcaline, exprimată prin concentrațiile echivalente de calciu.

Duritatea temporară (carbonatică) reprezintă conținutul de ioni de calciu și de magneziu, corespunzător conținutului de bicarbonați de calciu și magneziu, din apă.

Duritatea permanentă (necarbonatică) reprezintă conținutul de ioni de calciu și de magneziu, corespunzător conținutului altor săruri de calciu și de magneziu, în afară de bicarbonați (sulfati, cloruri, nitrați etc.), din apă.

Duritatea se exprimă în grade de duritate (°d). 1 grad de duritate corespunde la 10 mg CaO/L.

Eroarea metodei este de $\pm 0,1^\circ\text{d}$.

La efectuarea analizei se vor folosi reactivi de calitate p.a. sau de calitate echivalentă și apă bidistilată.

Probele de apă se iau în flacoane de sticlă sau polietilenă, spălate în prealabil cu HCl 10 % și apoi clătite cu apă.

Probele de apă se vor analiza în maximum 8 h de la prelevare; până la efectuarea analizei se vor păstra la rece.

DETERMINAREA DURITĂȚII TOTALE

Principiul metodei

Metoda constă în complexarea cationilor metalici care formează duritatea, cu sarea disodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic (Na_2EDTA), la $\text{pH} = 10$, în prezența indicatorului eriocrom negru T. Sfârșitul titrării este indicat de virarea culorii soluției de la roșu la albastru net.

Elementele interferente în determinare sunt îndepărtate prin modul de lucru.

Reactivi

- Acid clorhidric 10 %.
- Clorură de calciu, soluție: se cântărește 1 g carbonat de calciu (CaCO_3), uscat în prealabil în etuvă la 105°C timp de 2 h și se trece cantitativ într-un balon cotate de 1000 mL; se adaugă, picătură cu picătură, acid clorhidric 10 %, agitând continuu până la dizolvare, evitându-se excesul de acid. Se aduce apoi la semn, cu apă bidistilată. 1 mL soluție corespunde la 0,561 mg CaO.
- Soluție tampon de clorură de amoniu: 5,4 g clorură de amoniu se trec într-un balon cotate de 100 mL, se adaugă 35 mL amoniac soluție 25 %, se aduce până la semn cu apă bidistilată și se păstrează la rece.
- Eriocrom negru T, indicator: 0,1 g eriocrom negru T se amestecă prin triturare cu 10 g clorură de sodiu.
- Na_2EDTA , soluție 0,01 M: 3,7225 g Na_2EDTA se trec cantitativ într-un balon cotate de 1000 mL și se completează cu apă bidistilată până la semn. Factorul soluției de Na_2EDTA se stabilește astfel: într-un vas Erlenmeyer de 100 mL se introduc 10 mL soluție de clorură de calciu, preparată ca mai sus, se adaugă 1 mL soluție 8 % de hidroxid de sodiu, circa 0,1 g amestec indicator și circa 15 mL apă bidistilată. Se titrează cu soluție Na_2EDTA , până când culoarea virează de la roșu la violet.

$$\text{Factorul (f)} = \frac{V}{V_1}$$

în care:

V - volumul soluției de clorură de calciu, în mL;

V_1 - volumul soluției de Na_2EDTA , utilizat la titrare, în mL.

- Amestec indicator: 0,5 g murexid și 0,2 g verde de naftol B se amestecă prin triturare cu 20 g clorură de sodiu.

Modul de lucru

Pentru apele care nu conțin carbonați și bicarbonați alcalini

Într-un balon cu fund plat de 50 mL, se introduc 25 mL apă de analizat, apoi se încălzește la circa 50°C. Se adaugă 1 mL soluție tampon de clorură de amoniu pentru a aduce pH-ul soluției la 10 și circa 0,1 g eriocrom negru T. Se titrează cu soluție de Na₂EDTA, până la virarea culorii de la roșu la albastru net.

Pentru apele care conțin carbonați și bicarbonați alcalini

Într-un balon cu fund plat de 100 mL, se introduc 25 mL apă de analizat, se adaugă 5 mL HCl și se fierbe 1 - 2 minute pentru îndepărtarea CO₂. Se răcește, se adaugă soluție tampon de clorură de amoniu până când pH-ul soluției ajunge la 10, circa 0,1 g eriocrom negru T și se titrează cu soluție de Na₂EDTA, până când culoarea virează de la roșu la albastru net.

Calcul

$$\text{Duritatea totală (d}_T\text{)} = \frac{0,561 \cdot f \cdot V_1}{V \cdot 10} \cdot 1000 \quad (^\circ\text{d})$$

în care:

- 0,561 - masa de oxid de calciu, în mg, care corespunde la 1 mL soluție Na₂EDTA 0,01 M;
- V₁ - volumul soluției de Na₂EDTA, utilizat la titrare, în mL;
- f - factorul soluției de Na₂EDTA;
- V - volumul probei de apă luate pentru determinare, în mL;
- 10 - masa de oxid de calciu, în mg, corespunzătoare la 1 grad de duritate.

În cazul când consumul soluției de Na_2EDTA depășește 5 mL, sau virajul culorii la titrare este necorespunzător, se va lua în lucru un volum mai mic de apă de analizat, completându-se la 25 mL cu apă bidistilată. De acest lucru se va ține seama la calcul.

DETERMINAREA DURITĂȚII TEMPORARE

Se determină alcalinitatea totală, iar rezultatul obținut se înmulțește cu 2,8 pentru exprimarea rezultatului în grade de duritate.

DETERMINAREA DURITĂȚII PERMANENTE

Cazul când duritatea temporară este mai mică decât duritatea totală

Duritatea permanentă se obține prin calcul, din diferența între duritatea totală și duritatea temporară și se exprimă în grade de duritate.

Cazul când duritatea temporară este egală sau mai mare decât duritatea totală

Într-un balon cu fund plat de 300 mL, se introduc 200 mL apă de analizat și se fierbe lent circa 30 minute, menținându-se volumul constant prin adăugare de apă bidistilată. Se filtrează apoi printr-o hârtie de filtru cu porozitate medie, spălată în prealabil de 2 - 3 ori cu apă bidistilată fierbinte, într-un balon cotat de 200 mL. Precipitatul de pe filtru se spală cu apă bidistilată fierbinte, colectând apele de spălare în același balon cotat, care după răcire se completează cu apă bidistilată până la semn.

Se iau din filtrat 25 mL și se procedează conform modului prezentat anterior.

2.20. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE BARIU

Principiul metodei

Bariul este precipitat cu acid sulfuric la sulfat de bariu, în mediu alcoolic și în prezența indicatorului thorin. Sensibilitatea metodei este de 1 mg Ba²⁺/ L.

Reactivi

- Acid sulfuric soluție stoc 0,1 N și soluție de lucru 0,001 N. Factorul se stabilește cu soluție de carbonat de sodiu, în prezență de metilorange ca indicator.
- Carbonat de sodiu soluție stoc 0,1 N și soluție de lucru 0,01 N. Se cântărește cu precizie 0,53 g carbonat de sodiu, în prealabil uscat la 270 – 300°C timp de 1 h și se aduce la balon cotat de 100 mL cu apă. Din aceasta se face diluția, pentru soluția de lucru, care servește la determinarea factorului soluției de H₂SO₄.
- Albastru de bromtimol soluție: 0,02 g se dizolvă în alcool etilic 96 %, se titrează cu KOH 15 % până la viraj spre albastru închis net. Se aduce la 100 mL cu apă.
- Metilorange soluție apoasă de 0,1 %.
- Hidroxid de potasiu soluție 15 %.
- Thorin soluție apoasă 0,05 %. Se păstrează în sticlă brună.
- Apă bidistilată oxidată în mediu alcalin.

Mod de lucru

Într-un vas Erlenmeyer de 200 mL se introduc 50 mL probă de apă de analizat. Se adaugă 50 mL alcool etilic 96 % și apoi cu o microbiuretă se

titrează cu o soluție de acid sulfuric 0,001 N, adăugat în picături rare și sub agitare continuă, până la viraj de la roz net la banan.

În alt vas Erlenmeyer se iau 50 mL de probă de apă de analizat, se adaugă 0,5 mL soluție de indicator albastru de bromtimol și se titrează cu acid sulfuric 0,001 N până la viraj spre galben.

Calcul

$$\text{mg Ba}^{2+} / \text{L} = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 0,079 \cdot 1000}{50}$$

în care:

- A - volumul în mL de acid sulfuric 0,001 N utilizați la titrarea bariului plus alcalinitatea, în prezență de thorin;
- B - volumul în mL de acid sulfuric 0,001 N utilizați la titrarea alcalinității față de albastrul de bromtimol ;
- f - factorul soluției de acid sulfuric 0,001 N;
- 0,079 - echivalentul în Ba^{2+} a 1 mL de acid sulfuric 0,001 N.

OBSERVAȚII:

- a) Indicatorul thorin se descompune la pH sub 6 și peste 8.
- b) În situația existenței în apă a unei concentrații de bariu peste 10 mg Ba^{2+}/L , se va utiliza o soluție de acid sulfuric de 0,01 N, echivalentul în Ba^{2+} fiind de 0,79.

2.21. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE FIER⁽²⁷⁾

METODA SPECTROMETRICĂ CU 1,10-FENANTROLINĂ

Sunt descrise următoarele moduri de determinare:

- a) fier total (sumă de fier dizolvat și nedizolvat)
 - 1) metoda directă;
 - 2) metoda după mineralizare;
- b) fier total dizolvat [sumă de fier(II) și de fier(III)];
- c) fier(II) dizolvat.

Metoda se aplică pentru determinarea concentrațiilor de fier cuprinse între 0,01 mg/L și 5 mg/L. Concentrații mai mari se pot determina prin diluarea corespunzătoare a probelor.

Principiul metodei

Se adaugă la proba de analizat o soluție de 1,10-fenantrolină și se măsoară absorbanta complexului colorat în roșu-oranj la lungimea de undă de 510 nm.

Pentru dozarea fierului total și a fierului total dizolvat este necesară adăugarea de clorhidrat de hidroxilamină pentru a reduce fier(III) la fier(II). Dacă sunt prezenți compuși nedizolvați ai fierului, ca oxizi sau complecși de fier este necesară pretratarea probelor.

Complexul fier(II)-1,10-fenantrolină este stabil în intervalul de pH 2,5 ... 9, iar intensitatea colorației lui este proporțională cu cantitatea de fier(II) prezentă. Relația dintre concentrație și absorbantă este liniară până la

concentrații de 5 mg fier/L. Absorbanța maximă se situează în jurul a 510 nm [coeficientul de absorbție molară este de $11 \cdot 10^3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$].

Reactivi

Se utilizează numai reactivi de calitate pentru analiză.

Apa utilizată trebuie să aibă o concentrație de fier cât mai mică posibil; concentrații măsurabile de fier în reactivi sunt totuși tolerate, cu condiția ca cea mai mică concentrație dozată să fie mai mică sau cel mult egală cu de 3 ori valoarea abaterii standard a rezultatelor predeterminate pentru proba martor. Este de preferat a se folosi apă deionizată sau apă distilată obținută în aparat confecționat din sticlă.

- Acid sulfuric, ($d = 1,84 \text{ g/mL}$);
- Acid sulfuric, soluție $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 4,5 \text{ mol/L}$.

Se adaugă treptat și agitând energic, 1 volum de acid sulfuric la 3 volume de apă, răcind tot timpul.

- Acid azotic, concentrat ($d = 1,40 \text{ g/mL}$).
- Acid clorhidric, soluție ($d = 1,12 \text{ g/mL}$), $c_{\text{HCl}} \approx 7,7 \text{ mol/L}$.
- Tampon acetat: se dizolvă 40 g acetat de amoniu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) în apă, se adaugă 50 mL acid acetic glacial (CH_3COOH) ($d = 1,06 \text{ g/mL}$) și se completează la 100 mL cu apă.
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție 100 g/L.

Se dizolvă 10 g clorhidrat de hidroxilamină ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) în apă și se completează la 100 mL cu apă.

Această soluție este stabilă o săptămână.

- 1,10-Fenantrolină soluție. Se dizolvă 0,5 g clorură de 1,10-fenantrolină monohidrat ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) în apă și se completează la 100 mL. Ca o alternativă, se dizolvă 0,42 g 1,10-fenantrolină monohidrat ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) în 100 mL apă care conține 2 picături de soluție de acid clorhidric.

Soluția este stabilă o săptămână dacă se păstrează la întuneric.

- Peroxidisulfat de potasiu, soluție 40 g/L. Se dizolvă 4 g peroxidisulfat de potasiu ($K_2S_2O_8$) în apă și se completează la 100 mL. Această soluție este stabilă mai multe săptămâni dacă este păstrată la temperatura ambiantă într-o sticlă brună.
- Fier, soluție mamă corespunzătoare la 0,10 g Fe/L. Într-un balon cotate de 500 mL se introduc 50 g de fier (puritate 99,99 %). Se adaugă 20 mL apă, 5 mL soluție de acid clorhidric și se încălzește ușor pentru a se dizolva. Se răcește și se completează la semn, cu apă. 1 mL soluție conține 0,10 mg fier. Această soluție este stabilă cel puțin o lună dacă este păstrată într-un flacon de sticlă sau de material plastic. Pot fi de asemenea folosite și alte soluții standard de fier comercializate.
- Fier, soluție etalon I, corespunzător la 20 mg Fe/L. Într-un balon cotate de 500 mL se introduc 100 mL soluție mamă și se completează cu apă la semn. Se prepară în momentul întrebuințării.
- Fier, soluție etalon II, corespunzător la 1 mg Fe/L. Într-un balon cotate de 500 mL se introduc 5 mL soluție etalon I și se completează cu apă la semn. Se prepară în ziua utilizării.

Aparatură

Înainte de folosire, toată sticlăria și flacoanele de prelevare trebuie să fie spălate cu acid clorhidric și apoi clătite cu apă.

- Spectrometru, cu prismă sau cu rețea, adecvat pentru măsurări la 510 nm.
- Cuve fotometrice, cu drumul optic de cel puțin 10 mm, corespunzătoare domeniului de absorbantă a probei.

NOTĂ: Pentru concentrații de fier mai mici de 1,0 mg/L sunt preferabile cuve cu drumul optic mai mare.

- Filtru de membrană cu dimensiunile porilor mai mici de 0,45 μ m.
- Vas pentru oxigen (vas Winkler) cu capacitatea de 100 mL.

Prelevarea și pregătirea probelor pentru analiză

AVERTISMENT: Trebuie luate precauții la prelevarea și acidularea probelor, având în vedere eventuala degajare de gaze toxice.

Trebuie să se folosească recipiente adecvate, cum ar fi cele de polietilenă.

Fier total

Imediat după prelevare, se acidulează proba la $\text{pH} = 1$. În general, pentru 100 mL probă este suficient 1 mL acid sulfuric concentrat. Dacă este necesar, se ajustează pH-ul adăugând acid sulfuric concentrat și ținând seama în calcul, de volumul adăugat.

Fier total dizolvat

Imediat după prelevare se filtrează proba.

Se acidulează filtratul la $\text{pH} = 1$ (în general este suficient 1 mL acid sulfuric pentru 100 mL probă).

Fier(II)

Se introduce 1 mL acid sulfuric într-un vas pentru oxigen cu capacitatea de 100 mL. Se umple exact cu proba de apă. Se evită orice contact inutil cu aerul.

Mod de lucru

Fier total

Determinare directă

Se iau pentru analiză 50 mL probă acidulată.

Dacă proba conține fier nedizolvat, oxizi de fier sau complecși de fier, se transvazează proba de analizat într-un flacon de 100 mL și se face următoarea pretratare.

Oxidare

Se adaugă 5 mL soluție de peroxidisulfat de potasiu și se fierbe ușor timp de 40 minute, asigurându-se ca volumul să nu scadă sub 20 mL. Se răcește și se transvazează într-un balon cotat de 50 mL și se aduce la semn cu apă.

NOTĂ: Amestecul poate fi de asemenea pus în etuvă într-un balon de 100 mL cu dop, timp de 30 minute, apoi răcit și diluat la 100 mL. În calculul rezultatelor se ține seamă de această diluție, înmulțind rezultatul cu 2.

Dacă după oxidare soluția este tulbure, se filtrează imediat pe filtru de membrană într-un balon cotat. Se spală filtrul cu o cantitate mică de apă, adăugând apele de spălare la filtrat și completând cu apă până la semn.

Reducerea la fier(II)

Se transvazează cantitativ soluția într-o fiolă de 100 mL se adaugă soluție de clorhidrat de hidroxilamină și se agită energic. Se adaugă 2 mL tampon acetat pentru a obține un pH cuprins între 3,5 și 5,5, de preferat 4,5.

NOTĂ: Reducerea fierului(III) la fier(II) are loc cel mai bine la pH = 1. Soluția tampon trebuie deci adăugată ulterior.

Formarea complexului de absorbție

Se adaugă câte 2 mL soluție 1,10-fenantrolină fiecărei soluții provenite de la reducerea la fier(II) și apoi se păstrează la întuneric 15 minute.

Măsurare spectrometrică

Se măsoară absorbanta soluțiilor cu un spectrometru la 510 nm, utilizând apă în cuva de referință.

Fier total după mineralizare

Într-un balon cotate de 100 mL se introduc 50 mL probă acidulată, se adaugă 5 mL acid azotic, 10 mL acid clorhidric și se încălzește amestecul la 70 ... 80°C până la dizolvarea completă. După circa 30 minute se adaugă 2 mL acid sulfuric și se ține soluția pe o sursă de căldură până la apariția vaporilor albi denși de anhidridă sulfurică. Se recomandă evitarea evaporării până la sec. Se răcește la temperatura ambiantă, se adaugă 20 mL apă, transvazând cantitativ într-un balon cotate de 50 mL și se completează la semn.

Determinarea fierului dizolvat

Se ia o probă de apă de analizat de 50 mL și se trece într-un balon cotate de 100 mL. În continuare se procedează ca la reducerea la fier(II), formarea complexului de absorbție și măsurare spectrometrică.

Determinarea fierului(II)

Într-un balon cotate de 100 mL se introduc 50 mL probă.

În continuare se procedează ca la reducerea la fier(II) fără adăugare de hidroxilamină, apoi ca la formarea complexului de absorbție și măsurare spectrometrică. Se evită pe cât posibil contactul cu aerul.

Se prepară o soluție pentru proba martor, urmând întocmai modul de lucru indicat pentru probe, dar folosind 50 mL apă în locul a 50 mL probă de analizat.

Etalonare

Preparare soluții etalon

Se prepară o serie de soluții etalon de fier care să acopere o gamă de concentrații corespunzând concentrației presupuse a fierului din probe, prin măsurarea cu precizie a unor volume din soluția etalon într-o serie de baloane cotate de 50 mL. Se adaugă în fiecare balon 0,5 mL soluție de acid sulfuric și se completează volumul cu apă.

Se tratează apoi seria de soluții etalon în mod similar cu soluțiile de probe, urmând modul de lucru indicat pentru fiecare formă de fier de determinat.

Trasare curbă de etalonare

Pentru fiecare serie de soluții etalon se stabilește o curbă de etalonare înscriind pe abscisă concentrația fierului în mg/L, iar pe ordonată absorbantele soluțiilor etalon corespunzătoare.

O curbă de etalonare se stabilește pentru fiecare formă de fier, pentru fiecare tip de aparat și pentru fiecare drum optic al cuvelor.

Frecvența etalonării

Curba de etalonare se verifică periodic și în special atunci când se folosesc reactivi noi.

Exprimare rezultate

Concentrația de fier a probei, ρ , exprimată în miligrame la litru de probă este dată de relația:

$$\rho = f \cdot (A_1 - A_0)$$

în care:

- f - panta curbei de etalonare corespunzătoare;
- A_1 - absorbanta soluției de probă de analizat;
- A_0 - absorbanta soluției de probă martor.

NOTĂ: În calcul, trebuie să se țină seama de volumul de acid sulfuric adăugat la probe.

Se prezintă rezultatele indicând forma de fier determinată:

- a) cu exactitate de 0,001 mg/L pentru concentrații de fier cuprinse între 0,010 mg/L și 0,100 mg/L;
- b) cu exactitate de 0,01 mg/L pentru concentrații de fier cuprinse între 0,1 mg/L și 10 mg/L;
- c) cu exactitate de 0,1 mg/L pentru concentrații de fier mai mari decât 10 mg/L.

2.22. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE ALUMINIU⁽²⁸⁾

Metodele de determinare a conținutului de aluminiu din apa potabilă:

- Metoda fotometrică cu aluminonă pentru conținuturi de aluminiu de 0,5 ... 5 mg/L.
- Metoda fotometrică cu eriocromcyanin R pentru conținuturi de aluminiu de 0,01 ... 0,3 mg/L.

La prepararea soluțiilor de reactivi și a soluțiilor etalon se folosesc reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată, în text - apă.

La soluțiile diluate, în expresiile 1 + 1, 1 + 2 etc. primul termen reprezintă volumul de reactiv iar al doilea termen reprezintă volumul de apă folosit pentru diluare.

Aparatura de sticlă și vasele în care se recoltează probele se spală cu acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 1 și apoi se clătesc bine cu apă pentru îndepărtarea urmelor de acid.

Operațiile care utilizează substanțe care prezintă pericol toxic se fac conform normelor de tehnica securității muncii.

Probele de apă se iau în vase de sticlă sau de material plastic de 100 ... 200 mL.

În cazul în care determinarea nu se efectuează imediat după recoltare, pentru a împiedica absorbția aluminiului pe pereții vasului de recoltare, se conservă proba de apă cu 1,5 mL acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) la 1 L apă. Proba astfel tratată se poate păstra 24 h.

METODA FOTOMETRICĂ CU ALUMINONĂ

Principiul metodei

Ionii de aluminiu formează cu aluminona la $\text{pH} = 4$ un complex colorat în roșu a cărui absorbanță se măsoară la lungimea de undă de 525 nm.

Eliminarea substanțelor interferente

Determinarea aluminiului este influențată de prezența fierului, fluorurilor (peste 0,3 mg/L), polifosfaților și fosfaților (peste 0,2 mg/L), precum și de clorul rezidual.

Ionii de Fe(III) sunt îndepărtați prin adăugarea de acid tioglicolic. Clorul rezidual se neutralizează cu o cantitate echivalentă de tiosulfat de sodiu.

Ionii de fluorură și fosfat se înlătură prin fierbere cu sulfat de amoniu.

Reacția cu aluminona este influențată de pH, de temperatură și de timpul de reacție.

Aparatură și materiale

- Spectrofotometru cu cuve cu drum optic de 1 cm;
- pH-metru;
- Tuburi gradate de 100 mL.

Reactivi

- Acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) și diluat 1 + 1 și 1 + 10.
- Acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$).
- Amoniac soluție ($d = 0,91 \text{ g/mL}$) și diluat 1 + 4.
- Acid tioglicolic, soluție: acid tioglicolic (80 – 90 %) se diluează până la 100 mL cu apă. Soluția este stabilă 5 zile.

- Aluminona (sarea de amoniu a acidului aurin tricarboxilic), soluție: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc în ordine 100 mL apă, 0,9 g aluminonă, 10 g gumă arabică, 126 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) și 133 g acetat de amoniu și apoi se aduce la semn cu apă. După 24 h se filtrează prin vată de sticlă. Dacă este cazul se ajustează pH-ul soluției obținute la 3,8 ... 4,0 cu amoniac soluție ($d = 0,91 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 4 sau cu acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 10. Soluția este stabilă 6 luni.
- Hidrogenosulfat de amoniu, soluție 50 %. Soluția se prepară în momentul folosirii.
- Soluții etalon de aluminiu:
 - a) Soluție etalon de rezervă: într-un pahar de laborator se introduc 0,500 g sârmă de aluminiu metalic și 10 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$). După încălzire ușoară se trece cantitativ conținutul paharului într-un balon cotat de 1000 mL, se aduce la semn cu apă, și se omogenizează; sau, într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 8,792 g sulfat de aluminiu și potasiu (alaun de potasiu), $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ se dizolvă, se aduce la semn cu apă bidistilată și se omogenizează. 1 mL soluție etalon de rezervă conține 0,5 mg aluminiu.
 - b) Soluție etalon intermediară: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 50 mL soluție etalon de rezervă, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. 1 mL soluție etalon intermediară conține 25 μg aluminiu.
 - c) Soluție etalon de lucru: într-un balon cotat de 250 mL se introduc 10 mL soluție etalon intermediară, se aduce la semn cu apă care conține 1,5 mL acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) la 1 L. 1 mL soluție etalon intermediară conține 1 μg aluminiu.

Soluțiile etalon intermediară și de lucru se prepară în ziua utilizării.

Mod de lucru

Într-un tub gradat de 100 mL se introduc 50 mL probă tratată dacă este cazul.

În cazul prezenței fluorurilor și fosfaților, într-un pahar de laborator de 100 mL se iau 50 mL probă de apă, se adaugă 2 mL soluție de hidrogenosulfat de amoniu și se fierbe încet până aproape de sec. După răcire se spală pereții paharului cu 20 ... 25 mL de apă, se aduce soluția la pH = 4 cu amoniac soluție ($d = 0,91 \text{ g/mL}$). Apoi se trece într-un tub gradat de 100 mL și se aduce volumul soluției la 50 mL.

Se aduce proba la pH = 4, adăugând acid clorhidric 1 + 10 sau amoniac 1 + 4. Se adaugă 2 mL soluție acid tioglicolic și se amestecă, apoi se adaugă 10 mL soluție de aluminonă și se ține tubul pe o baie fierbinte, timp de 15 minute. Se răcește conținutul tubului până la aproximativ 25°C și se completează până la 100 mL cu apă.

În paralel se execută o probă de control a reactivilor, utilizând 50 mL de apă.

După maxim 25 min de la adăugarea aluminonei, se măsoară absorbanta probei de analizat și a probei de control a reactivilor la lungimea de undă de 525 nm în cuve cu drumul optic de 1 cm, folosind ca soluție de referință apa.

Se scade absorbanta probei de control a reactivilor din absorbanta probei de analizat pentru a obține absorbanta netă.

Se citește pe curba de etalonare cantitatea de aluminiu corespunzătoare absorbanței nete.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o serie de opt tuburi gradate de 100 mL se introduc câte 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40 și 50 mL soluție etalon de lucru de aluminiu. În fiecare tub se completează volumul la 50 mL cu apă.

Soluțiile obținute conțin 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40 și 50 μg aluminiu.

Se măsoară absorbanțele soluțiilor folosind ca soluție de referință soluția 0 (zero).

Se scade absorbanta soluției zero din valorile absorbantei soluțiilor etalon pentru a obține absorbanta netă. Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă masele de aluminiu ale soluțiilor etalon, în micrograme, iar pe ordonată valorile absorbanțelor nete corespunzătoare.

Calcul

Conținutul de aluminiu se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Aluminiu} = \frac{C}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - conținutul de aluminiu din probă, citit pe curba de etalonare, în micrograme;
- V - volumul probei de apă potabilă luat în lucru, în mililitri.

Tabel 20. Diferențe admise în cazul determinării aluminului din apă

Conținut de aluminiu (mg/L)	Diferențe admise (mg/L)	
	În același laborator	Între două laboratoare
De la 0,05 la 0,2 inclusiv	0,010	0,015
Peste 0,2	0,020	0,030

METODA FOTOMETRICĂ CU ERIOCROMCYANIN R

Principiul metodei

Ionii de aluminiu formează cu eriocromcyanin R la $\text{pH} = 6,0$ un complex colorat roz-roșu, a cărui absorbanță se măsoară la lungimea de undă de 535 nm.

Eliminarea substanțelor interferente

Determinarea aluminiului este influențată de culoare, de turbiditate și de prezența ionilor de fier, fluorură, fosfat și sulfat.

Culoarea și turbiditatea apei sunt compensate prin luarea în lucru pentru fiecare probă a unei probe martor în care aluminiul este complexat cu EDTA.

Interferența fierului este eliminată prin adăugarea de acid ascorbic.

Ionii de fluorură care se complexează cu aluminiul, influențează determinarea scăzând intensitatea colorației compusului format cu eriocromcyanin R. Această interferență se îndepărtează fie ca la metoda cu aluminonă, fie prin utilizarea unor soluții etalon de aluminiu care să conțină și ioni fluorură, corespunzător conținutului de ioni fluorură din proba de analizat.

Ionii fosfat și sulfat influențează determinarea conținutului de aluminiu când sunt în concentrații mai mari decât cele obișnuite în apa potabilă.

Aparatură și materiale

- Spectrofotometru cu cuve cu drum optic de 1 cm;
- pH-metru;
- Tuburi gradate sau baloane cotate de 50 mL.

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,4 \text{ g/mL}$).
- Acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 1.
- Acid sulfuric 0,01 M.

- Acid ascorbic, soluție 0,1 %. Soluția se prepară în momentul utilizării.
- Soluție tampon: 13,6 g acetat de sodiu trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) se dizolvă în circa 10 mL apă, se adaugă 0,22 mL acid acetic glacial și se diluează cu apă până la 100 mL. Soluția se poate păstra maxim o săptămână.
- Roșu de metil, soluție: 0,02 g roșu de metil împreună cu 0,1 g verde de brom crezol se dizolvă în 100 mL alcool etilic 95 % vol.
- EDTA soluție 0,01 M: 3,7 g sare disodică a acidului etilen-diamino-tetracetic dihidrat [$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$] se dizolvă în apă și se aduce la semn la 1000 mL.
- Eriocromcyanin R, soluții:
 - a) Soluție de rezervă: 0,10 g eriocromcyanin R se dizolvă în circa 50 mL apă. Se aduce soluția la $\text{pH} = 2,9$ adăugând acid acetic glacial diluat 1 + 1 și folosind pH-metrul și apoi se diluează cu apă la 100 mL. Soluția este stabilă cel puțin un an.
 - b) Soluție de lucru: într-un balon cotat de 100 mL se introduc 10 mL soluție de rezervă, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. Soluția de lucru este stabilă cel puțin 6 luni.
- Soluții etalon de aluminiu.

Mod de lucru

Într-un pahar de laborator se introduc 25 mL probă, câteva picături de indicator roșu de metil și se titrează cu acid sulfuric până la colorația roz. Se înregistrează cantitatea de acid necesară iar proba titrată se aruncă.

În două baloane cotate de 50 mL se introduc câte 25 mL probă de analizat. În fiecare balon se adaugă volumul de acid sulfuric determinată mai sus și un exces de 1 mL. În unul din baloane se introduce 1 mL soluție EDTA. Aceasta reprezintă proba martor pentru compensarea culorii și turbidității.

În proba de analizat și în proba martor pregătite ca mai sus se adaugă 1 mL soluție de acid ascorbic și 10 mL soluție tampon, se agită și se adaugă apoi 5 mL soluție de lucru de eriocromcyanin R. Imediat se aduce la semn cu apă și se omogenizează.

După maxim 15 min se măsoară absorbanta probei de analizat și a probei martor la lungimea de undă de 535 nm, folosind ca soluție de referință apa.

Se scade absorbanta probei martor din absorbanta probei de analizat pentru a obține absorbanta netă. Se citește pe curba de etalonare cantitatea de aluminiu corespunzătoare absorbantei nete obținute.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o serie de șase baloane cotate de 50 mL se introduc 0; 0,5; 1; 2; 5 și respectiv 7 mL soluție etalon de lucru de aluminiu și se adaugă apă până la aproximativ 25 mL. În fiecare balon cotate se adaugă câte 1 mL acid sulfuric.

Soluțiile obținute conțin 0; 0,5; 1; 2; 5 și 7 μg aluminiu.

Se scade absorbanta zero din valorile absorbantei soluțiilor etalon, pentru a obține absorbanta netă. Se trasează curba de etalonare înscriind pe abscisă masele de aluminiu din soluțiile etalon, în micrograme, iar pe ordonată valorile absorbanțelor nete corespunzătoare.

Calcul și exprimarea rezultatelor

Conținutul de aluminiu se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Aluminiu} = \frac{C}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- C - masa de aluminiu din probă, citită pe curba de etalonare, în micrograme;
- V - volumul probei de apă luată în lucru, în mL.

2.23. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE MANGAN⁽²⁹⁾

Metodele de determinare a conținutului de mangan din apa potabilă:

- Metoda A spectrometrică în absorbție atomică, aplicabilă pentru conținuturi de 0,055 ... 1 mg Mn/L.
- Metoda B colorimetrică, prin oxidare cu persulfat de amoniu, aplicabilă pentru conținuturi de 0,03 ... 0,4 mg Mn/L.
- Metoda C colorimetrică, prin oxidare cu periodat de potasiu, aplicabilă pentru conținuturi de 0,02 ... 0,4 mg Mn/L.

La efectuarea analizei se vor utiliza reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată.

Curbele de etalonare se trasează la fiecare serie de determinări.

Probele de apă se conservă cu 5 mL acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) la un litru de apă.

Substanțe interferente

La determinarea conținutului de mangan interferează clorurile și substanțele organice. Substanțele interferente se îndepărtează prin modul de lucru descris la fiecare metodă.

METODA A

Principiul metodei

Proba de apă se pulverizează în flacăra aer-acetilenă a spectrofotometrului de absorbție atomică. Conținutul de mangan se determină prin măsurarea fotometrică a absorbției radiației 279,48 nm.

Aparatură

- Spectrofotometru de absorbție atomică.

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) și diluat 2 %.
- Soluții etalon de mangan:
 - a) Soluție etalon A: 0,2877 g permanganat de potasiu se introduc într-un balon cotat de 100 mL și se picură soluție de acid oxalic 0,1 N până la completa dizolvare și decolorare a acestuia. Soluția obținută se aduce la semn cu acid azotic 2 %. 1 mL soluție etalon A conține 1 mg Mn(II).
 - b) Soluție etalon B: 2,5 mL soluție etalon A, măsurați cu o biuretă, se introduc într-un balon cotat de 250 mL și se aduce la semn cu acid azotic 2 %. 1 mL soluție etalon B conține 0,01 mg Mn(II).

Mod de lucru

Într-o capsulă se introduc 100 mL din proba de apă și se evaporă la sec (pe baie de apă).

Reziduul obținut se reia cu 25 mL acid azotic 2 % cald, în porțiuni și se aduce într-un balon cotat de 25 mL.

Balonul cu soluție se răcește și se completează la semn cu acid azotic 2 %.

Soluția se pulverizează în flacăra spectrofotometrului (după pulverizarea în prealabil a probei zero).

Se măsoară absorbția radiației 279,48 nm, în condițiile specifice aparatului.

Se citește pe curba de etalonare concentrația de mangan, în mg/L, corespunzătoare valorii absorbției obținute.

Trasarea curbei de etalonare

În nouă baloane cotate de 25 mL se introduc cu ajutorul unei biurete, respectiv 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5 și 10 mL soluție etalon B, corespunzând concentrațiilor de mangan 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,5 și 1 mg Mn(II)/L (calculate pentru proba de 100 mL luată în lucru).

Fiecare balon cotate se completează la semn cu acid azotic 2 %.

În continuare cu fiecare soluție se lucrează ca mai sus.

Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă concentrațiile corespunzătoare de mangan, în mg/L, iar pe ordonată valorile absorbției.

Exprimarea rezultatelor

Concentrația de mangan citită direct pe curba de etalonare, corespunzătoare valorii absorbției obținute, se exprimă în mg Mn/L.

METODA B

Principiul metodei

Compușii manganoși solubili sunt oxidați, în mediu acid, la permanganat, cu persulfat de amoniu, în prezență de argint drept catalizator.

Intensitatea culorii obținute se măsoară prin fotometrare.

Aparatură

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru (pentru lungimea de undă de circa 525 nm).

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,41$ g/mL) și diluat 2 %;
- Azotat de argint, soluție 0,1 N;
- Soluții etalon de mangan;

- Persulfat de amoniu, soluție 20 % proaspăt preparată.

Mod de lucru

Se ia proba de apă, se determină conținutul de cloruri.

Într-o capsulă de porțelan se introduc 100 mL probă de apă și se adaugă acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) în funcție de conținutul de cloruri, conform tabelului 21.

Tabel 21. Volumul de acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) adăugat în funcție de conținutul de cloruri al probelor de apă

Conținut de cloruri, mg Cl/L	25	50	100	200	300	400
Volumul de acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$)	2	4	8	16	25	30

Proba de apă oxidată cu acid azotic se evaporă în nișă, pe baia de apă, la sec.

Reziduul din capsulă se reia cu 10 mL acid azotic 2 %, fierbinte, în porțiuni de câte 2 ... 3 mL și se filtrează într-un vas Erlenmeyer de 100 mL, printr-o hârtie de filtru cantitativă cu porozitate mică, în prealabil spălată de trei sau de patru ori cu acid azotic 2 % fierbinte.

Hârtia de filtru se spală cu 10 mL acid azotic 2 %. În filtrat se adaugă 3 mL soluție de persulfat de amoniu și cinci picături de soluție de azotat de argint.

Soluția din vasul Erlenmeyer se încălzește până la fierbere, când apare culoarea roșie violetă, specifică ionului permanganic. Imediat se răcește soluția sub jet de apă rece de la robinet. Soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 25 mL și se aduce la semn cu acid azotic 2 %.

Se fotometrează, într-o cuvă, o porțiune din soluție, folosind filtrul verde (circa 525 nm), față de soluția de referință pregătită în același mod ca proba, însă folosind apă bidistilată în locul probei de apă de analizat.

Se citește pe curba de etalonare concentrația de mangan, în mg/L, corespunzătoare valorii extincției obținute.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o nouă baloane cotate de 25 mL se introduc cu ajutorul unei biurete, respectiv 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5 și 10 mL soluție etalon B, corespunzând concentrațiilor de mangan 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,5 și 1 mg Mn(II)/L (calculate pentru proba de 100 mL).

Fiecare balon cotate se completează la semn cu acid azotic 2 %.

În câte o capsulă se trece cantitativ conținutul fiecăruia din cele nouă baloane și se evaporă la sec pe baia de apă.

În continuare, cu proba din fiecare capsulă se procedează ca mai sus.

Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă concentrațiile corespunzătoare de mangan, în mg/L, iar pe ordonată valorile extincției obținute.

Exprimarea rezultatelor

Concentrația de mangan citită direct pe curba de etalonare, corespunzătoare valorii extincției obținute, se exprimă în mg Mn/L.

METODA C

Principiul metodei

Compușii manganoși solubili sunt oxidați, în mediu acid, la permanganat, cu periodat de potasiu. Intensitatea culorii obținute se măsoară prin fotometrare.

Aparatură

- Spectrofotometru sau fotocolorimetru (pentru lungimea de undă de circa 525 nm).

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,33 \dots 1,41 \text{ g/mL}$) și diluat 2 %;
- Acid fosforic ($d = 1,71 \text{ g/mL}$);
- Periodat de potasiu ;
- Soluții etalon de mangan.

Mod de lucru

Ca mai sus cu următoarele deosebiri:

- filtratul obținut ca la metoda B se încălzește la fierbere și în loc de soluție de persulfat de amoniu și de azotat de argint, se adaugă 5 mL acid fosforic și puțin câte puțin 0,3 g de periodat de potasiu;
- soluția oxidată cu periodat de potasiu se lasă să fiarbă ușor timp de 15 min, până la apariția culorii roșii violete, specifică ionului permanganic.

Trasarea curbei de etalonare

Ca la metoda B, cu deosebirea că fiecare filtrat se încălzește la fierbere și în loc de soluție de persulfat de amoniu și de azotat de argint se adaugă 5 mL acid fosforic și puțin câte puțin 0,3 g periodat de potasiu, lucrând în continuare conform specificațiilor de la metoda C.

Exprimarea rezultatelor

Ca la metoda B.

2.24. DETERMINAREA CADMIULUI⁽³⁰⁾

Sensibilitatea metodei este de 0,02 mg Cd²⁺/L.

La efectuarea analizei se vor folosi reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de puritate echivalentă și apă distilată, în text - apă.

Probele de apă se iau în butelii de sticlă, spălate în prealabil, cu acid clorhidric (d = 1,19 g/mL) diluat 1 + 1 și clătite apoi cu apă deionizată.

Probele de apă se conservă cu 10 mL acid clorhidric (d = 1,19 g/mL).

Principiul metodei

În mediu alcalin, cadmiu reacționează cu ditizona dând un complex colorat în roșu, extractibil în cloroform, a cărui intensitate se determină colorimetric, la lungimea de undă de 520 nm.

Reactivi

- Acid clorhidric 10 %.
- Acid tartric, soluție: se dizolvă 20 g acid tartric în apă și se aduce la 1000 mL cu apă. Soluția se păstrează la frigider și trebuie să fie rece (circa 4°C) în momentul utilizării.
- Albastru de timol, soluție indicator: 0,4 g albastru de timol se dizolvă în 100 mL apă.
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție: 20 g clorhidrat de hidroxilamină se dizolvă în 100 mL apă. Soluția se păstrează în butelii de sticlă brună.
- Cloroform redistilat.
- Ditizonă, soluții cloroformice:

- a. Soluție A: 0,1 g ditizonă (difenil-tiocarbazonă) se dizolvă în 1000 mL cloroform. Soluția astfel obținută se păstrează la rece (circa 4°C) timp de 3...4 zile.
- b. Soluție B: 100 mL soluție A se diluează până la 1000 mL cu cloroform.
- Hidroxid de sodiu, soluție 20 %. Soluția se păstrează în butelie de polietilenă.
- Soluții etalon de cadmiu:
 - a. Soluția etalon A: 0,1631 g clorură de cadmiu (CdCl_2) se dizolvă în apă, se adaugă 10 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) și se completează până la 1000 mL cu apă. Soluția astfel obținută se păstrează în butelie de polietilenă.
1 mL soluție etalon A conține 0,1 mg Cd^{2+} .
 - b. Soluție etalon B: 10 mL soluție etalon A se introduce într-un balon cotat de 1000 mL și se completează până la semn cu apă. Soluția se prepară în momentul întrebuirii.
1 mL soluție etalon B conține 1 μg Cd^{2+} .
- Soluții de hidroxid de sodiu – cianură de potasiu:
 - a. Soluția 1 : 400 g hidroxid de sodiu și 10 g cianură de potasiu se dizolvă în apă și se completează apoi până la 1000 mL cu apă. Soluția astfel obținută se păstrează în butelii de polietilenă și este stabilă maximum 2 luni.
 - b. Soluția 2 : 400 g hidroxid de sodiu și 0,5 g cianură de potasiu se dizolvă în apă și se completează apoi până la 1000 mL cu apă. Soluția astfel obținută se păstrează în butelie de polietilenă și este stabilă maximum 2 luni.

OBSERVAȚIE: Soluțiile 1 și 2 fiind toxice, la folosire pipetele se umplu cu soluție cu ajutorul unei pere de cauciuc iar contactul cu pielea trebuie evitat.

- Tartrat dublu de sodiu și potasiu, soluție: 250 g tartrat dublu de sodiu și potasiu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) se dizolvă în apă și se completează apoi până la 1000 mL cu apă.

Substanțe interferente

La determinarea cadmiului interferă ionii metalici de plumb, zinc și cupru. Nu se procedează la o îndepărtare a acestora, deoarece în concentrațiile în care se găsesc în apa potabilă, nu interferă la determinare.

Mod de lucru

250 mL probă de analizat se introduc într-un pahar de laborator de 300 mL și se evaporă până aproape de sec, pe o flacăra mică, evitând fierberea.

Reziduul se reia cu atenție, de 3 ori cu câte 5 mL acid clorhidric apoi se aduce cu apă într-o pâlnie de separare de 100 mL, însemnată la volumul de 25 mL.

Se adaugă 3 picături de soluție de albastru de timol și se neutralizează cu soluție de hidroxid de sodiu, până la virarea culorii de la roșu la galben, apoi se completează până la volumul de 25 mL, cu apă.

În continuare se adaugă, agitând ușor, în ordinea următoare: 1 mL soluție de tartrat de sodiu și potasiu, 5 mL soluție 1 de hidroxid de sodiu – cianură de potasiu, 1 mL soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 15 mL soluție B de ditizonă. Se agită timp de 1 minut, după care se deschide dopul pâlniei cu precauție.

Se decantează faza cloroformică într-o altă pâlnie de separare de 100 mL, care conține 25 mL soluție rece (circa 4°C) de acid tartric.

În prima pâlnie de separare se mai adaugă 10 mL cloroform, se agită ușor pentru recuperarea urmelor de ditizonă, se trece repede stratul cloroformic în pâlnia a doua, iar faza apoasă se aruncă.

Se agită pâlnia a doua timp de 2 minute, se deschide dopul cu precauție și se aruncă faza cloroformică. Se mai adaugă 5 mL cloroform, pentru spălarea soluției apoase, care de asemenea se aruncă. Peste faza apoasă rămasă se adaugă apoi succesiv: 0,25 mL soluție de clorhidrat de hidroxilamină, 15 mL soluție B de ditizonă și 5 mL soluție 2 de hidroxid de sodiu – cianură de potasiu.

Se agită timp de 1 minut, se filtrează imediat faza cloroformică prin vată de bumbac, direct în cuva de colorimetrie cu grosimea stratului de 1 cm.

Se determină intensitatea colorației la lungimea de undă de 520 nm, față de o probă martor pregătită în aceleași condiții ca și proba de analizat, însă cu apă distilată în locul probei de apă.

Valoarea obținută pentru extincție se citește pe curba de etalonare și se află masa de (Cd^{2+}), în mg, corespunzătoare extincției citite.

Trasarea curbei de etalonare

În șase pâlnii de separare de câte 100 mL fiecare, se introduc reactivii în cantitățile și în ordinea enumerată în tabelul de mai jos:

Tabel 22. Pregătirea soluțiilor pentru trasarea curbei de etalonare în cazul determinării cadmiului din apă

Soluție etalon B de cadmiu (mL)	0	2	4	6	8	10
Apă distilată (mL)	25	23	21	19	17	15
Soluție de tartrat de sodiu și potasiu (mL)	1	1	1	1	1	1
Soluție 1 de NaOH – KCN (mL)	5	5	5	5	5	5
Soluție de clorhidrat de hidroxilamină (mL)	1	1	1	1	1	1
Soluție B de ditizonă (mL)	15	15	15	15	15	15

În continuare se lucrează ca la modul de lucru și soluțiile se colorimetrează față de soluția zero, care constituie soluția de referință. Cu

valorile obținute se trasează curba de etalonare care reprezintă variația extincției în funcție de masa de Cd^{2+} , în mg.

Calcul

Conținutul de cadmiu din proba de apă de analizat se exprimă în mg/L și se calculează cu formula:

$$\text{Cadmiu (Cd}^{2+}\text{)} = \frac{c}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- c - conținutul de cadmiu (Cd^{2+}), în soluția colorimetrată, citit pe curba de etalonare, în mg;
- V - volumul de apă luat în lucru, în mL.

2. 25. DETERMINAREA CUPRULUI⁽³¹⁾

Masa minimă detectabilă este de 0,01 mg ioni de cupru (Cu^{2+})/ L apă.

Probele de apă se iau în vase de sticlă, în prealabil spălate cu acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$), apă bidistilată și apoi cu proba de analizat. Determinarea cuprului trebuie efectuată imediat după recoltarea probelor, deoarece ionii de cupru au tendința a se adsorbi pe suprafața vaselor în care s-au luat probele. Dacă aceasta nu este posibil, se adaugă câte 5 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) la fiecare 1000 mL apă, pentru conservarea probelor.

Principiul metodei

Ionii cuprici (Cu^{2+}) reacționează cu dietil-ditiocarbamatul de sodiu în soluție apoasă amoniacală, la pH aproximativ 9, formând complexul dietil-ditiocarbamat cupric.

Complexul de culoare galben – brună se extrage în cloroform (sau tetraclorură de carbon) și intensitatea colorației se măsoară colorimetric.

Substanțele interferente sunt îndepărtate prin complexare cu amestec de citrat de amoniu – EDTA.

Aparatură

- Spectrofotometru sau fotometru, cu filtru albastru (470 nm) și cuve cu grosimea stratului de 1 cm;
- Pâlnii de separare cu dop rodat.

OBSERVAȚIE: Înainte de folosire, aparatura de sticlă trebuie spălată cu acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) și apoi cu apă bidistilată.

Reactivi

- Citrat de amoniu – EDTA, soluție: 20 g citrat de amoniu și 5g EDTA (sarea de sodiu a acidului etilen-diamino-tetraacetic) se dizolvă și apoi se aduce la 100 mL, cu apă bidistilată: pentru îndepărtarea urmelor de cupru din soluție, se adaugă 0,1 mL soluție de dietil-ditiocarbamat de sodiu și 10 mL cloroform (sau tetraclorură de carbon) și apoi se agită puternic 2 minute, într-o pâlnie de separare; stratul de solvent se îndepărtează și se repetă extracția cu noi porțiuni de solvent până când acesta nu se mai colorează în galben; stratul apos care conține amestecul de citrat de amoniu – EDTA purificat se păstrează într-o sticlă cu dop rodat.
- Albastru de timol, soluție: 0,1 g albastru de timol se dizolvă în 2,15 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,1 n, apoi volumul soluției se aduce la 100 mL cu apă bidistilată.
- Amoniac, soluție circa 12 %: se amestecă 50 mL soluție de amoniac 25 % cu 50 mL apă bidistilată.
- Cloroform sau tetraclorură de carbon.
- Dietil-ditiocarbamat de sodiu (cupral), soluție: 0,2 g dietil-ditiocarbamat de sodiu se dizolvă în circa 20 mL apă bidistilată; soluția obținută se filtrează și se aduce la 100 mL, cu apă bidistilată, apoi se introduce într-o sticlă brună cu dop rodat; soluția se prepară înainte de întrebuințare.
- Soluții etalon de lucru:
 - A. Soluție etalon de rezervă: se poate prepara din sulfat de cupru sau din cupru electrolitic:
 - a) Din sulfat de cupru: 0,3930 g sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) cristale neeflorescente se dizolvă și se aduc la 500 mL cu acid clorhidric 0,1 n, într-un balon cotat.
 - b) Din cupru electrolitic: 0,1 g cupru electrolitic în foite se introduc într-un pahar Berzelius de 250 mL, se adaugă 3 mL

apă bidistilată, 3 mL acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) și se acoperă imediat paharul cu o sticlă de ceas: după încetinirea reacției se încălzește cu grijă paharul pentru completa dizolvare a cuprului și apoi pentru eliminarea oxizilor de azot; se răcește și se adaugă 50 mL apă bidistilată; soluția obținută se trece cantitativ într-un balon cotate de 500 mL și se aduce la semn cu apă bidistilată.

1 mL din soluția etalon de rezervă conține $0,2 \text{ mg Cu}^{2+}$.

B. Soluție etalon de lucru: 5 mL soluție etalon de rezervă, exact măsurată, se introduce într-un balon cotate de 500 mL și se completează la semn cu acid clorhidric $0,1 \text{ N}$.

1 mL soluție etalon de lucru conține $0,002 \text{ mg Cu}^{2+}$. Soluția etalon de lucru se prepară și se folosește în cursul aceleiași zile.

OBSERVAȚII:

- Reactivii folosiți trebuie să fie cel puțin de calitate "pentru analiză",
- Apa bidistilată folosită la spălarea aparaturii, la pregătirea reactivilor și la efectuarea analizei trebuie preparată într-un aparat complet din sticlă.

Mod de lucru

100 mL sau un volum mai mic (adus la 100 mL cu apă bidistilată) din proba de apă de analizat, corespunzător unui conținut de $0,001 \dots 0,020 \text{ mg Cu}^{2+}$, se introduce într-o pâlnie de separare. Se adaugă 10 mL soluție de citrat de amoniu – EDTA și 2 picături soluție de albastru de timol, apoi se neutralizează cu soluție de amoniac până la obținerea colorației verde-albastrii (pH circa 9).

Se adaugă 1 mL soluție de dietil-ditiocarbamat de sodiu (cupral), 5 mL cloroform (sau tetraclorură de carbon) și pâlnia se agită puternic timp de 2 minute.

Se lasă să se separe straturile de lichid și apoi stratul cloroformic se trece într-o eprubetă gradată cu dop rodat, filtrându-l printr-o hârtie de filtru uscată, pentru reținerea eventualelor picături de apă.

Se repetă extracția cu 4 mL cloroform care se filtrează apoi în aceeași eprubetă gradată și se aduce la 10 mL cu cloroform.

Soluția cloroformică se colorimetrează imediat, utilizând filtru albastru (470 nm) și se determină extincția probei, față de aceea a unei probe de referință pregătită în același mod ca proba, însă cu apă bidistilată în locul probei de apă de analizat. Valoarea obținută pentru extincție se citește pe curba de etalonare și se află concentrația corespunzătoare de cupru din soluția colorimetrată.

OBSERVAȚIE: Deoarece complexul colorat de dietil-ditiocarbamat cupric se descompune la lumina solară, este necesar ca toate operațiile descrise mai sus să se efectueze la adăpost de lumina solară directă.

Trasarea curbei de etalonare

Din soluția etalon de lucru se măsoară cu o biuretă: 0; 2,0; 1,0; 6,0; 8,0 și 10,0 mL.

Fiecare porțiune se introduce în câte o pâlnie de separare în care în prealabil s-au introdus 100 mL apă bidistilată, după care se tratează ca mai sus, proba zero constituind proba de referință.

Extincțiile obținute corespund următoarelor conținuturi de cupru: 0; 0,004; 0,008; 0,012; 0,016 și 0,020 mg Cu²⁺.

Se construiește o curbă de etalonare ce reprezintă variația extincției în funcție de concentrația ionilor de cupru (Cu²⁺) din soluțiile etalon, în mg.

Calcul

$$\text{Cupru (Cu}^{2+}\text{)} = \frac{c}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

c - conținutul de ioni de cupru în soluția colorimetrică, în mg.

V - volumul probei de apă luat pentru determinare, în mL.

OBSERVAȚIE: În calcul se va ține seamă de volumul de acid clorhidric care eventual s-a introdus în proba de apă de analizat.

2.26. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PLUMB⁽³²⁾

Metodele de determinare a conținutului de plumb în apa potabilă:

- metoda colorimetrică cu ditizonă pentru un conținut de plumb de 0,004 ... 0,2 mg/L;
- metoda spectrometrică de absorbție atomică pentru conținuturi de plumb de 0,03 ... 0,3 mg/L.

OBSERVAȚIE: Metoda poate fi folosită în cazul apelor cu conținut de plumb mai scăzut decât cel menționat, luând în lucru volume mai mari de probă care se concentrează prin evaporare.

Reactivii folosiți la determinare trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă. Pentru prepararea soluțiilor de reactivi se va folosi apă bidistilată.

Metalele folosite pentru prepararea soluțiilor etalon trebuie să aibă puritatea de minim 99,95 %.

Aparatura de sticlă, inclusiv vasele în care se recoltează probele se spală cu acid azotic ($d = 1,42 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 1 și apoi cu apă bidistilată.

Îndepărtarea eventualelor urme de plumb din reactivii folosiți la metoda colorimetrică se face prin purificarea cu ditizonă.

Toate operațiile cu cianură de potasiu se efectuează sub nișă, cu respectarea normelor de tehnica securității muncii.

Probele de apă se recoltează în vase de sticlă sau de material plastic. Probele se acidulează cu 1,5 mL HNO_3 ($d = 1,42 \text{ g/mL}$) pentru 1 L probă de apă, astfel ca pH-ul probei să fie 2. Proba astfel tratată se poate păstra 24 h.

METODA COLORIMETRICĂ CU DITIZONĂ

Principiul metodei

În soluție alcalinizată la pH 8 ... 9, plumbul formează cu ditizona (difeniltiocarbazona) un complex de ditizonat de plumb de colorație roz-roșie, a cărei intensitate este proporțională cu conținutul de plumb și se determină colorimetric la lungimea de undă de 250 nm sau cu filtru verde.

Îndepărtarea substanțelor interferente

La determinarea plumbului interfere bismutul și staniul care se elimină și excesul de ditizonă de colorație verde intens care maschează colorația roz a ditizonatului de plumb și care se îndepărtează prin tratare cu soluție alcalină de cianură de potasiu (soluție de spălare).

Aparatură și materiale

- Spectrometru sau colorimetru;
- Pâlnii de separare de 500 mL și 250 mL;
- Hârtie indicator universal de pH.

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,42 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 1 și 1 % (v/v);
- Acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$);
- Acid citric soluție: 50 g acid citric se dizolvă în 100 mL apă bidistilată;
- Albastru de timol (timolsulfoftaleină): 0,4 g se dizolvă în 100 mL apă bidistilată. Domeniul de viraj: pH 8 ... 9,6 (galben-albastru);
- Amoniac, soluție 25 % și 1 %;
- Cianură de potasiu, soluții:
 - a) Soluție 10 %: 10 g cianură de potasiu se dizolvă în 20 mL apă bidistilată și se trece într-o pâlnie de separare de 250 mL. Se purifică prin extracții cu câte 5 mL soluție de ditizonă, până când

culoarea stratului organic este verde. Se îndepărtează apoi ditizona prin extracții cu câte 10 mL cloroform până ce stratul cloroformic devine incolor. După purificare, soluția de cianură de potasiu se diluează la 100 mL cu apă bidistilată. Se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit.

- b) Soluție amoniacală: se amestecă 175 mL amoniac soluție 25 %, 15 mL soluție 10 % cianură de potasiu, 7,5 mL soluție 10 % sulfid de sodiu și se diluează la 500 mL cu apă bidistilată.

Atenție: Cianura de potasiu este un produs foarte toxic.

- Citrat de sodiu, soluție 30 %: 150 g citrat de sodiu se dizolvă în aproximativ 300 mL apă bidistilată. Pentru purificare soluția se trece într-o pâlnie de separare de 500 mL, se adaugă 0,2 mL albastru de timol, se alcalinizează cu amoniac soluție 1 % până la colorație albastră și se fac extracții cu câte 5 mL soluție 0,1 % ditizonă până ce culoarea devine verde persistent. Ditizona se îndepărtează prin extracții cu câte 10 mL cloroform până ce stratul cloroformic este incolor. Stratul apos se diluează la 500 mL cu apă bidistilată.
- Cloroform.
- Ditizonă (difeniltiocarbazonă), soluții:
 - a) Soluție 0,1 %: 0,250 g ditizonă se dizolvă în 100 mL cloroform și se trece într-o pâlnie de separare. Ditizona se extrage cu porțiuni de câte 10 mL amoniac soluție 1 % până când stratul cloroformic e aproape lipsit de culoarea verde. Se îndepărtează stratul cloroformic, iar extractele apoase reunite se spală cu circa patru porțiuni a câte 15 mL cloroform până când se obține un strat cloroformic incolor. Se îndepărtează de fiecare dată stratul de solvent. Ditizona din stratul apos se precipită prin acidulare cu circa 2 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) astfel ca soluția să

aibă pH-ul de 1 ... 2. Se agită pentru completa neutralizare a amoniacului, apoi se adaugă 100 mL cloroform și se agită puternic. Stratul de cloroform care conține ditizona se trece în altă pâlnie de separare și se spală de câte două ori cu câte 100 mL apă bidistilată. Se diluează la 250 mL cu cloroform. Soluția de ditizonă se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit, la rece. Se poate utiliza timp de o săptămână.

b) Soluție de lucru 0,025 %: 25 mL din soluția 0,1 % de ditizonă se diluează cu cloroform la 100 mL. Se păstrează în sticlă brună, la rece. Soluția se prepară în ziua utilizării.

- Plumb soluții etalon:

a) Soluție etalon de bază: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 0,1598 g azotat de plumb (uscă 2 h la 105°C și răcit la exsicator) se dizolvă în câțiva mililitri acid azotic 1 % și se completează până la semn cu acid azotic 1 %. 1 mL soluție etalon conține 0,1 mg Pb^{2+} . Soluția se păstrează în flacon de polietilenă.

b) Soluție etalon de lucru: într-un balon cotat de 500 mL se introduc 10 mL soluție etalon de bază și se completează până la semn cu acid azotic 1 %. 1 mL soluție de lucru conține 0,002 mg Pb^{2+} . Soluția se prepară în momentul folosirii.

- Sulfit de sodiu, soluție 10 %: 10 g sulfit de sodiu se dizolvă în 100 mL apă bidistilată. Pentru purificare se fac extracții cu soluția 0,1 % ditizonă până când culoarea stratului organic este verde. Apoi se îndepărtează ditizona din stratul apos prin 4 sau 5 extracții cu câte 10 mL cloroform, până când stratul cloroformic devine incolor.

Mod de lucru

Într-o pâlnie de separare de 500 mL se introduce un volum de probă conform tabelului 23.

Tabelul 23. Volumul probei de apă în funcție de conținutul în plumb

Volumul probei (mL)	Conținutul Pb ²⁺ (mg/L)
250	sub 0,050
100	0,050 ... 0,500
10	peste 0,500

Se aduce pH-ul la 2 ... 2,5 folosind acid citric. Se adaugă 20 mL soluție 0,1 % de ditizonă și se agită 2 minute. Se lasă fazele să se separe și se îndepărtează stratul cloroformic. Se repetă până când stratul cloroformic devine verde persistent. Stratul cloroformic se îndepărtează, iar stratul apos din pâlnia de separare se spală cu câte 10 mL cloroform până ce stratul de solvent rămâne incolor. Stratul cloroformic de spălare se îndepărtează, iar stratul apos căruia i se măsoară volumul se păstrează pentru determinarea plumbului.

OBSERVAȚIE: Dacă bismutul și staniul nu sunt prezente în probă, această etapă de extracție preliminară nu se efectuează.

Într-o pâlnie de separare de 500 mL se introduce un volum din proba de apă corespunzătoare tabelului 23, 10 mL citrat de sodiu și 5 picături albastru de timol. Dacă este necesar, se adaugă amoniac soluție 25 % până la viraj albastru. Apoi se adaugă 10 mL soluție 10 % de cianură de potasiu.

Se aduce la pH 8,5 adăugând soluția de acid citric până la viraj verde.

Se face o extracție de 5 mL soluție de lucru de ditizonă, se agită timp de un minut, iar stratul cloroformic care conține ditizonatul de plumb se trece în altă pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 20 mL soluție amoniacală de cianură de potasiu. Plumbul din soluția apoasă din prima pâlnie se extrage cu porțiuni de câte 5 mL soluție de lucru de ditizonă, până când stratul cloroformic devine verde persistent.

OBSERVAȚIE: Dacă se lucrează cu mai multe probe împreună cu etaloanele, se folosește aceeași cantitate de ditizonă pentru toate extracțiile, pentru că odată cu numărul de extracții se intensifică și culoarea probei martor.

Extracțele cloroformice se introduc în a doua pâlnie de separare. Stratul apos din prima pâlnie se extrage cu încă 5 mL cloroform care se introduc în pâlnia a doua.

Pâlnia a doua cu extracțele cloroformice unite (ditizonat de plumb + ditizonă în exces) se agită timp de 30 s, iar stratul cloroformic se trece într-o altă pâlnie în care s-au introdus în prealabil 10 mL soluție amoniacală de cianură de potasiu. Stratul apos alcalin din pâlnia a doua se extrage cu încă câte 2 mL cloroform până când stratul cloroformic devine incolor.

Toate extracțele cloroformice unite în a treia pâlnie de separare se agită 30 s, iar stratul cloroformic se trece printr-o hârtie de filtru spălată cu cloroform direct într-un balon cotat de 50 mL, uscat. Stratul apos alcalin din pâlnie se extrage de două ori cu câte 2 mL cloroform, iar stratul cloroformic se filtrează în același balon cotat. Se completează volumul la 50 mL cu cloroform și imediat se citește absorbanta la spectrofotometru la lungimea de undă de 520 nm sau la fotocolorimetru cu filtru verde, în cuve cu grosimea stratului de 1 cm, față de cloroform ca soluție de referință. Absorbanta probei martor (cu apă bidistilată, prelucrată ca și probele) se scade din valoarea absorbantei probelor. Valoarea obținută pentru absorbanta se raportează la curba de etalonare și se obține masa de plumb, în micrograme, din probă.

OBSERVAȚIE: Determinarea trebuie realizată în lumină difuză, deoarece lumina solară descompune ditizona și ditizonatul de plumb.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o serie de pâlnii de separare de 500 mL se introduc, măsurând cu o biuretă, respectiv: 0; 0,5; 1,0; 2; 3; 4; 8; 10; 15 și 25 mL soluție etalon de lucru și apă bidistilată până la volumul total de 250 mL și se prelucrează

conform indicațiilor anterioare. Soluțiile finale de ditizonat de plumb conțin 0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 16; 20; 30; și 50 μg Pb.

Se trasează curba de etalonare înscriind pe ordonată diferențele dintre absorbanțele probelor etalon și absorbanta probei martor (proba zero) iar pe abscisă masa corespunzătoare de plumb, în micrograme.

Calcul

Conținutul de plumb se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu formula:

$$\text{Plumb} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- C - masa de plumb măsurată în probă, în micrograme;
- V - volumul probei de apă luat în lucru, în mL.

METODA SPECTROFOTMETRICĂ DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ

Principiul metodei

Proba de apă este aspirată în flacăra aer-acetilenă a spectrofotometrului de absorbție atomică. Conținutul de plumb se determină prin măsurarea absorbanței radiației emise de o lampă cu catod cavitărilor de plumb, la lungimea de undă de 217,00 nm sau la 283,31 nm (unde efectele de interferență prin împrăștierea radiației specifice sunt mai scăzute).

Aparatură

- Spectrofotometru de absorbție atomică prevăzut cu următoarele anexe:
 - lampă cu catod cavitărilor de plumb;
 - arzător alimentat cu aer-acetilenă;
 - butelie cu acetilenă;

- butelie sau compresor pentru aer comprimat;
- debitmetre pentru măsurarea debitului de gaze.
- Sistem de încălzire (baie de nisip, bec infraroșu etc.).

Reactivi

- Acid azotic ($d = 1,42 \text{ g/mL}$) și 10 % (V/V).
- Plumb, soluții etalon:
 - Soluție de bază: într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 1 g de plumb metalic, se dizolvă în 50 mL acid azotic 10 % și se aduce la semn cu apă bidistilată sau, într-un balon cotat de 1000 mL se introduc 1,5980 g azotat de plumb (uscat 2 h la 105°C și răcit la exsicator), se dizolvă în apă bidistilată, se adaugă 10 mL acid azotic ($d = 1,42 \text{ g/mL}$) și se aduce la semn cu apă bidistilată. 1 mL soluție de bază conține 1 mg plumb. Soluția se păstrează în flacoane de polietilenă.
 - Soluție de lucru: se prepară din soluția de bază astfel încât 1 mL să conțină 100 μg plumb.

Eliminarea interferențelor

La determinarea plumbului interferează calciul. Interferența calciului se elimină astfel: se prepară o soluție cu același conținut de calciu ca și proba de analizat și i se determină absorbanta la lungimea de undă specifică plumbului. Valoarea astfel obținută se scade din absorbanta probei.

Pregătirea probelor

Într-o capsulă se concentrează prin evaporare la sec 500 mL probă. După răcire reziduul se reia cu acid azotic 10 % și se trece într-o eprubetă. Se spală capsula cu acid azotic 10 % și se completează volumul cu acid azotic 10 % până la 10 mL sau 20 mL, în funcție de concentrația (presupusă) a plumbului în proba de analizat și de domeniul optim de analiză al aparatului.

Se pregătește într-o eprubetă o probă martor care conține acid azotic 10 %.

Pregătirea aparatului

Spectrofotometrul de absorbție atomică se pune în funcțiune conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului.

Se reglează lungimea de undă la 217 nm sau la 283,31 nm și se reglează sensibilitatea și fanta monocromatorului conform caracteristicilor aparatului.

Se aliniaza arzătorul în fasciculul de lumină dat de lampa de plumb, pentru a se realiza un maxim de transmisie la lungimea de undă reglată.

Se reglează debitul de aer și debitul de acetilenă pentru a se obține o flacără oxidantă și se verifică debitul de aspirație a probei în flacăra aer-acetilenă.

Mod de lucru

Se stabilește punctul zero al aparatului aspirând apă bidistilată în flacăra de aer-acetilenă.

OBSERVAȚIE: Punctul zero al aparatului se stabilește înainte de fiecare citire.

Proba prelucrată este aspirată în flacără și se măsoară absorbanta atomilor de plumb.

Se citește pe curba de etalonare concentrația de plumb corespunzătoare absorbantei obținute (C).

Se aspiră în flacără proba martor și se citește pe curba de etalonare concentrația corespunzătoare absorbantei obținute la proba martor (C_1) care se scade din absorbanta probei de analizat.

OBSERVAȚIE: Dacă proba conține calciu, se scade din absorbanta probei de analizat și absorbanta calciului.

Trasarea curbei de etalonare

Într-o serie de baloane cotate de 50 mL se introduc cantitățile de soluții etalon și apă bidistilată menționate în tabelul 24.

Tabelul 24. Prepararea soluțiilor necesare pentru trasarea curbei de etalonare în cazul determinării plumbului din apă

Soluție etalon de lucru (mL)	0	0,5	1	2,5	2,5	10
Apă bidistilată (mL)	50	49,5	49	47,5	47,5	40
Conținutul de plumb (μg/mL)	0	1	2	5	5	20

După omogenizare, soluțiile obținute se aspiră pe rând în flacăra aparatului, în aceleași condiții ca și proba de analizat.

Se trasează curba de etalonare înscriind pe ordonată valorile absorbantei obținute, iar pe abscisă concentrațiile de plumb corespunzătoare, în micrograme pe mililitru.

OBSERVAȚIE: Curba de etalonare se verifică la fiecare probă de etalonat.

Calcul

Conținutul de plumb se exprimă în miligrame pe litru apă și se calculează cu formula:

$$\text{Plumb} = \frac{(C - C_1) \cdot a}{V} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

C - concentrația de plumb din proba concentrată, citită pe curba de etalonare, în micrograme pe mL;

- C_1 - concentrația de plumb din proba martor (proba zero), citită pe curba de etalonare, în micrograme pe mL;
- a - volumul de probă obținut prin concentrare, în mL;
- V - volumul probei de apă luat în lucru, în mL.

2.27. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE MERCUR

Prezentul standard se referă la determinarea în apa de băut, a mercurului aflat sub formă de săruri solubile.

Principiul metodei

Ionii de mercur bivalent, în mediu acid formează cu difeniltiocarbazona un complex colorat portocaliu – ditiozonatul de mercur – care se extrage în toluen și a cărui intensitate poate fi măsurată fotometric. Sensibilitatea metodei este de 0,00075 mg Hg²⁺/probă.

Mod de recoltare

Apa de analizat se recoltează în flacoane de sticlă, spălate în prealabil cu soluție de acid azotic 10 % și apă bidistilată. Pentru conservare, pentru fiecare L de apă se adaugă câte 20 mL de acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) și 10 mL de acid sulfuric (1 : 1). Probele se vor lucra în maxim 24 h de la recoltare.

Reactivi și materiale

- Acid azotic ($d = 1,41 \text{ g/mL}$) și soluții apoase 2 % și 10 % (v/v).
- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) și soluție apoasă 50 %.
- Hidroxid de amoniu soluție 25 %.
- Permanganat de potasiu, soluție saturată, preparată în apă bidistilată proaspătă. Soluția se filtrează după 24 h prin filtru Gooch G 3. Se păstrează în sticlă brună.
- Galben de metanil soluție apoasă 0,1 %.
- Roșu de fenol soluție apoasă 0,1 %.

- Ditizonă soluție stoc 0,1 % și 0,05 % în cloroform. Se păstrează la rece și întuneric. Ditizona soluție de lucru se obține prin diluarea a 0,5 mL din soluția stoc de 0,1 %, cu toluen la 100 mL.
- Clorhidratul de hidroxilamină soluție 10 %. Se dizolvă 50 g de hidroxilamină în 400 mL apă, într-o pâlnie de separare de 1000 mL. Se adaugă 1 – 2 picături de roșu de fenol. Se aduce la pH = 6,8 cu hidroxid de amoniu, în porțiuni mici, până la viraj spre roz. Această soluție se demetalizează prin agitare puternică cu porțiuni succesive de câte 10 mL de soluție cloroformică de ditizonă 0,1 % și spre sfârșit cu soluție 0,05 % în cloroform, până ce culoarea verde a ditizonei nu se mai schimbă. Apoi soluția de hidroxilamină se spală cu porțiuni a câte 10 mL de cloroform, pentru a îndepărta urmele de ditizonă. Soluția de hidroxilamină purificată se aduce cu apă la 500 mL. Se păstrează în sticlă brună.
- E.D.T.A. de sodiu soluție apoasă de 2 %.
- Soluție de spălare: 110 g NaOH se dizolvă în 100 mL de apă bidistilată. Se lasă să se depună carbonatul. Din soluția limpede se iau 8,5 mL, se trec într-un balon cotat de 500 mL, se adaugă apă bidistilată, 10 mL soluție de hidroxilamină și se completează la semn cu apă.
- Mercur soluție standard stoc conținând 0,1 mg/mL: se cântăresc 0,1354 g clorură mercurică (HgCl_2), se introduc într-un balon cotat de 1000 mL, aducându-se la semn cu soluție de acid azotic 2 %. Această soluție se păstrează maxim 5 zile.
- Mercur soluție de lucru conține 0,001 mg/mL: se ia 1 mL din soluția stoc și se diluează la 100 mL cu soluție de acid azotic 2 %. Această soluție se utilizează proaspăt preparată.
- Apă bidistilată în prezență de permanganat de potasiu și hidroxid de sodiu.

OBSERVAȚIE: Solvenții trebuie purificați prin distilare, reținându-se fracțiunile corespunzătoare temperaturilor specifice de fierbere.

Mod de lucru

Într-un balon cu fundul plat de 1000 mL cu șlif se introduc câte 515 mL de apă de analizat conservată. La el se atașează un refrigerent în poziție verticală – descendentă, al cărui capăt interior se introduce într-un Erlenmeyer de 200 mL, sub nivelul unui amestec de 5 mL acid sulfuric 1 : 1, 10 mL soluție saturată de permanganat de potasiu și 10 mL apă.

Proba se încălzește treptat la flacără mică, până la fierbere și se continuă încălzirea, măbind continuu flacăra, timp de 10 minute. În acest timp, condensatul ajunge la un volum de circa 100 mL. Se coboară Erlenmeyerul, pentru ca vârful refrigerentului să iasă deasupra lichidului și se continuă distilarea, pentru ca să se recupereze și urmele de soluție de permanganat de potasiu din interiorul refrigerentului. Se acoperă paharul și se lasă 1 h pentru ca urmele de substanțe organice distilate să fie distruse de amestecul oxidant. Apoi, excesul de permanganat se colorează cu soluție de hidroxilamină hidroclorică 10 %, adăugându-se în exces 5 mL. Se mai introduc: 2 picături galben de metanil 0,1 %, hidroxid de amoniu 25 % până la viraj în galben și în picături, soluție de acid sulfuric 1 : 1 până la reapariția culorii roz carmin. Proba se răcește și se lasă acoperită 2 h, după care se trece cantitativ într-o pâlnie de separare de 250 mL. Se adaugă 5 mL E.D.T.A. 2 %, se agită și se mai adaugă încă 10 mL soluție ditizonă în toluen.

Se extrage mercurul prin agitare energetică de 30 secunde. După separarea și îndepărtarea fazei apoase se spală faza toluenică de două ori cu câte 20 mL de apă, pentru îndepărtarea urmelor acide. Apoi se adaugă în pâlnie 20 mL soluție de spălare, se agită 15 secunde și după îndepărtarea fazei apoase se repetă operația. Faza toluenică se filtrează printr-un strat de vată hidrofilă într-un cilindru gradat de 10 mL, se aduce la semn cu toluen. Intensitatea culorii se citește pe o grosime de strat de 1 cm și la o lungime de undă de 470 nm, față de un martor lucrat identic. Citirile se execută imediat după ultima operațiune, deoarece colorantul se descompune la lumină.

Extincțiile obținute se interpretează cu ajutorul unei curbe de concentrație lucrată în același mod, dar fără distilare.

Trasarea curbei de etalonare

În vase Erlenmeyer de 200 mL se introduc câte 100 mL apă bidistilată, peste care se adaugă din soluția etalon cu mercur de lucru: 0; 1; 5; 10; 15; 20 mL corespunzând la: 0; 0,001; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 mg Hg^{2+} /probă. În toate probele se adaugă în ordine câte: 10 mL acid azotic, 5 mL acid sulfuric și 10 mL permanganat de potasiu. Se lasă paharul 1 h acoperite, după care se lucrează în continuare ca în cuprinsul metodei.

Calcul

$$\text{Mercur} = \frac{C}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- C - masa de mercur citită pe curbă;
V - volumul de apă luat în lucru.

Determinarea rapidă a mercurului

Reactivi:

- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$);
- Acid acetic 6 N;
- Cloroform;
- Ditizonă 0,001 % în cloroform.

Mod de lucru: se iau 500 mL apă de analizat într-o pâlnie de separare de 1000 mL. Se adaugă 14 mL acid sulfuric și se amestecă. După răcire se introduc 40 mL acid acetic și 6 mL cloroform agitându-se timp de 1 minut. Se lasă să se separe straturile, iar stratul de cloroform se îndepărtează. Se

adaugă peste stratul apos 10 mL ditizonă și se agită din nou 1 minut. Se lasă în repaus să se separe straturile iar ditizonatul de mercur se filtrează printr-un filtru de vată introdus în tija pâlniei direct în cuva de la spectrofotometru. Se citește extincția la lungimea de undă de 500 nm față de martor. Valoarea extincției citită se interpolează pe curba de etalonare așa cum s-a arătat la determinarea mercurului din apă, în aceleași condiții ca și proba.

3. ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN APĂ

3.1. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SUBSTANȚE ORGANICE OXIDABILE⁽³³⁾

Metodele de determinare a conținutului de substanțe oxidabile din apă potabilă:

Metoda I, cu permanganat de potasiu, în două variante:

- varianta A, în mediu acid, pentru un conținut de cloruri de până la 250 mg/L;
- varianta B, în mediu alcalin, pentru un conținut de cloruri ce depășește 250 mg/L.

Metoda II, cu bicromat de potasiu, aplicabilă la ape potabile care conțin substanțe organice greu oxidabile, ca acizii alifatici, alcooli etc. provenite din surse de suprafață supuse unor procese de impurificare sau în cazuri de poluare accidentală cu materii organice greu oxidabile. Metoda II nu se aplică pentru ape ce conțin benzen, toluen sau piridină, deoarece aceste substanțe nu se oxidează prin procedeul respectiv.

Substanțele organice oxidabile se exprimă în mg KMnO_4/L sau mg O_2/L .

La efectuarea analizei se vor utiliza reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă distilată.

La efectuarea diluțiilor și a soluțiilor de reactivi se va folosi apă distilată cu un conținut maxim în materii organice oxidabile de 2 mg KMnO_4/L (0,506 mg O_2/L) sau apă bidistilată.

Volumul necesar este de minimum 300 mL, cu mențiunea că sticlele pentru recoltare trebuie să fie spălate cu amestec sulfo-cromic, clătite de mai multe ori cu apă de la robinet și apă distilată.

Probele se lucrează în cel mult 2 - 3 ore după recoltare sau se conservă pentru 24 ore fie prin păstrare la temperatura de + 4°C, fie prin acidulare cu 15 L acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3 vol. Pentru 300 mL probă.

Interferențe

În determinarea substanțelor organice oxidabile interferă prezența unor substanțe organice cum sunt clorurile, hidrogenul sulfurat, sulfurile, azotiții și fierul bivalent.

În cazul metodei cu permanganat de potasiu, interferența clorurilor prezentate în concentrație mai mare de 250 mg/L se îndepărtează prin folosirea variantei B.

În cazul metodei cu bicromat de potasiu, clorurile deranjează și se îndepărtează.

Interferențele date de sulfuri, hidrogen sulfurat, azotiții sau fierul bivalent se îndepărtează astfel:

- se determină conținutul de hidrogen sulfurat, de azotiți și de fier bivalent care se scade din valoarea obținută știind că:
 - la 1 mg hidrogen sulfurat corespund 1,84 mg permanganat de potasiu sau 0,470 mg oxigen;
 - la 1 mg azotiți corespund 1,38 mg permanganat de potasiu sau 0,350 mg oxigen;
 - la 1 mg fier bivalent corespund 0,56 mg permanganat de potasiu sau 0,143 mg oxigen.

METODA CU PERMANGANAT DE POTASIU

Principiul metodei

Substanțele organice sunt oxidate cu permanganat de potasiu în mediu acid sau mediu alcalin, la fierbere.

Excesul de permanganat de potasiu neutilizat în reacția de oxidare este redus cu acid oxalic, iar excesul de acid oxalic este titrat la cald cu permanganat de potasiu până la persistența unei tente slab roz.

Materiale necesare

- Vase Erlenmeyer de 300 mL și 1000 mL;
- Pipetă cotată de 100 mL;
- Biurete simple sau automate de 25 sau 50 mL;
- Cilindru gradat de 5 mL sau pipetă de 5 mL;
- Baloane cotate de 100, 500 și 1000 mL;
- Pară de cauciuc cu vârf moale pentru aspirarea acidului sulfuric în pipetă.

Reactivi

- Apă distilată cu un conținut maxim de substanțe oxidabile de 2 mg KMNO_4/L sau apă bidistilată obținută prin distilarea a 100 mL apă distilată în care s-au introdus 5 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3 vol. și soluție 0,1 N de permanganat de potasiu, până la obținerea unei colorații roz persistente. Se distilă 2/3 din vol. de apă, cu mențiunea că primii 50 mL se îndepărtează.
- Acid oxalic soluții:
 - a) soluție 0,1 N (de rezervă): într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 6,303 g acid oxalic și se dizolvă în circa 500 mL cu apă bidistilată. Se adaugă 5 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3 vol., se agită, se lasă să se răcească la temperatura camerei

și apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Se păstrează în sticle brune cu dop șlefuit.

b) soluție 0,01 N (de lucru): într-un balon cotate de 100 mL se introduc 10 mL soluție de rezervă și apă bidistilată până la semn. Se prepară în momentul utilizării.

- Permanganat de potasiu soluții:
 - Soluție 0,1 N (de rezervă).
 - Soluție 0,01 N (de lucru): într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 100 mL soluție de rezervă de permanganat de potasiu și apă bidistilată până la semn. Se păstrează în sticle brune cu dop șlefuit. Factorul acestei soluții se stabilește zilnic, în modul următor: vasul ce conține o probă de apă analizată se încălzește la 70 - 80°C și se introduc 10 mL soluție 0,01 N de acid oxalic. Soluția incoloră se titrează cu soluție 0,01 N de permanganat de potasiu până la menținerea unei tente slabe roz. Se notează volumul consumat la titrare. Factorul soluției se calculează cu formula:

$$F = \frac{V}{V_1}$$

în care:

- F - factorul soluției;
 - V - volumul soluției 0,01 N de acid oxalic introdus în vasul cu Erlenmeyer, în mL;
 - V₁ - volumul soluției 0,01 N de permanganat de potasiu consumați la titrare, în mL.
-
- Acid sulfuric (d = 1,84 g/mL) diluat 1 + 3 vol.: într-un vas Erlenmeyer de 1000 mL se toarnă cu atenție pe pereții vasului 100 mL acid sulfuric (d = 1,84 g/mL) peste 300 mL apă distilată, sub agitare și răcire continuă. Amestecul se tratează cu soluție 0,01 N de permanganat de potasiu până la persistența culorii roz; se notează pe vas nivelul soluției, se acoperă

vasul cu o pâlnie de sticlă și se aduce soluția la fierbere timp de 30 minute. Dacă în acest timp dispare colorația roz, se răcește puțin vasul și se adaugă cu atenție soluție 0,01 N permanganat de potasiu până la persistența culorii roz. După 30 minute de fierbere se lasă să se răcească până la 70 - 80°C și se adaugă cu picătura soluție 0,01 N de acid oxalic până se obține o tentă foarte slabă roz, persistentă. Se lasă să se răcească la temperatura camerei, se completează cu apă bidistilată până la volumul marcat apoi se transvazează într-o sticlă cu dop șlefuit.

- Hidroxid de sodiu, soluție 30 %.
- Metilorange (indicator), soluție 1 %.

Modul de lucru

Dacă proba a fost conservată prin păstrare la rece, se lasă în laborator pentru a lua temperatura camerei, apoi se agită. Se determină conținutul în cloruri. Într-un vas Erlenmeyer de 300 mL se introduc cu pipeta 100 mL probă și în funcție de conținutul în cloruri se procedează ca mai jos.

Varianta A (în mediu acid)

În vasul Erlenmeyer ce conține proba de analizat se introduc 5 mL acid sulfuric, 10 mL sol. 0,01 N permanganat de potasiu și se aduce la fierbere, notându-se momentul începerii fierberii. După 10 minute se îndepărtează sursa de căldură, se lasă vasul să se răcească la 70 - 80°C și se adaugă 10 mL soluție 0,01 N de acid oxalic. Soluția devine incoloră.

OBSERVAȚIE: În cazul conservării probei cu acid sulfuric, acesta nu se mai adaugă în vasul Erlenmeyer.

Varianta B (în mediu alcalin)

În vasul Erlenmeyer ce conține proba de analizat se introduc 0,5 mL hidroxid de sodiu, se adaugă apoi 10 mL sol. 0,01 N permanganat de potasiu

și se aduce la fierbere. După 10 minute se îndepărtează sursa de căldură, se lasă vasul să se răcească la 70 - 80°C și se adaugă 5 mL acid sulfuric și apoi 10 mL soluție 0,01 N de acid oxalic. Soluția devine incoloră.

OBSERVAȚII:

- 1) Dacă proba este acidă sau a fost conservată prin acidulare, se va stabili mai întâi pe o probă separată de 100 mL volumul de soluție de hidroxid de sodiu necesar neutralizării față de metilorange. Volumul de soluție de hidroxid de sodiu plus un exces de 0,5 mL se adaugă la proba de analizat.
- 2) Dacă proba de analizat se decolorează în timpul fierberii la o tentă slab brună sau se decolorează total, determinarea se repetă pe o probă obținută prin diluarea unei părți alicote la 100 mL cu apă bidistilată.

Soluția decolorată și caldă (70 - 80°C) tratată ca mai sus, se titrează cu soluție 0,01 N de permanganat de potasiu până la persistența culorii slab roz, notându-se volumul utilizat.

Calcul

În cazul în care nu sunt prezente substanțe interferente conținutul de substanțe organice oxidabile, exprimat în mg KMnO_4/L sau mg O_2/L se calculează cu formulele:

$$(\text{S.O.O.}) = \frac{(V + V_1) \cdot F - V_2}{100} \cdot r \cdot 0,316 \cdot 1000 \quad (\text{mg KMnO}_4/\text{L})$$

sau

$$(\text{S.O.O.}) = \frac{(V + V_1) \cdot F - V_2}{100} \cdot r \cdot 0,316 \cdot 0,253 \cdot 1000 \quad (\text{mg O}_2/\text{L})$$

în care:

V - volumul soluției 0,01 N de KMnO_4 adăugat inițial, în mL;

V_1 - volumul soluției 0,01 N de KMnO_4 folosit la titrare, în mL;

- f - factorul soluției 0,02 N de KMnO_4 ;
- V_2 - volumul soluției 0,01 N de acid oxalic adăugat la probă, în mL;
- 0,316 - masa de KMnO_4 în mg corespunzătoare la 1 mL soluție 0,01 N de KMnO_4 ;
- r - coeficient de diluție, în cazul efectuării diluției;
- 0,253 - masa de oxigen în mg corespunzătoare la 1 mg KMnO_4 .

În cazul prezenței uneia sau mai multor substanțe interferente din cele specificate din conținutul de substanțe organice oxidabile calculat se scade conținutul total de substanțe interferente.

METODA CU BICROMAT DE POTASIU

Principiul metodei

Substanțele organice sunt oxidate în mediu de acid sulfuric cu un exces de soluție de bicromat de potasiu în prezența sulfatului de mercur și a sulfatului de argint drept catalizator. Excesul de bicromat este titrat cu o soluție de sulfat dublu de fier(II) și amoniu, utilizând ca indicator ortofenantrolina feroasă (feroină).

Materiale necesare

- Pipete gradate de 1, 10 și 25 mL;
- Cilindru gradat de 50 mL;
- Biurete simple sau automate de 25 sau 50 mL;
- Baloane cotate de 500 și 1000 mL;
- Vase Erlenmeyer sau baloane cu fund plat de 250 mL cu gâtul șlefuit;
- Refrigerent cu reflux, cu lungime minimă de 300 mm, cu extremitate șlefuită, adaptabilă la vasele cu gât șlefuit.

OBSERVAȚIE: Vasele cu gât șlefuit se pregătesc în prealabil folosind 20 mL apă distilată. Baloanele astfel pregătite se vor folosi numai pentru aceste determinări.

Reactivi

- Apă proaspăt distilată cu un conținut maxim de substanțe oxidabile de 2 mg KMNO_4/L ;
- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$);
- Sulfat de argint;
- Sulfat de mercur (*Atenție produs toxic!*);
- Ortofenantrolina feroasă soluție indicator: 1,485 g ortofenantrolină monohidrat și 0,695 g sulfat de fier(II) heptahidrat se dizolvă în apă distilată și se diluează la 100 mL;
- Bicromat de potasiu soluții:
 - a. soluție 0,25 N: într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 12,259 g bicromat de potasiu, uscat în prealabil la 103°C timp de 2 h, se dizolvă și se aduce la semn cu apă distilată.
 - b. soluție 0,025 N: într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 100 mL soluție de 0,25 N de bicromat de potasiu și apă bidistilată până la semn.
- Sulfat de fier(II) și amoniu (sare Mohr), soluții:
 - a. soluție 0,1 N: în balon cotate de 1000 mL se dizolvă 39 g sulfat de fier(II) și amoniu hexahidrat, cu apă distilată. Se adaugă cu atenție 20 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$), se răcește conținutul la temperatura camerei și se aduce la semn cu apă distilată. Factorul soluției se determină înainte de fiecare folosire, cu ajutorul soluției 0,25 N de bicromat de potasiu în modul următor: într-un vas Erlenmeyer se introduc 10 mL soluție 0,25 N de bicromat de potasiu și se diluează la aproximativ 100 mL cu apă distilată. Se adaugă cu atenție și sub agitare continuă 30 mL acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) și se răcește. Se titrează cu soluție 0,1 N

sulfat de fier(II) și amoniu, folosind două sau trei picături indicator feroină, până la viraj brun-roșcat.

Factorul soluției se calculează cu formula:

$$F = \frac{V}{V_1}$$

în care:

V - volumul soluției 0,25 N de bicromat de potasiu, în mL;

V₁ - volumul soluției 0,1 N de sulfat de fier(II) și amoniu consumați la titrare, în mL;

b. soluție 0,01 N (de titrare) într-un balon cotat de 1000 mL se diluează 100 mL soluție 0,1 N sulfat de fier și amoniu cu apă distilată.

Factorul soluției se determină zilnic în același mod ca pentru soluția 0,1 N folosind soluție 0,025 N de bicromat de potasiu, astfel că formula va fi:

$$F = \frac{V}{V_1}$$

în care:

V - volumul soluției 0,025 N de bicromat de potasiu, în mL;

V₁ - volumul soluției 0,1 N de sulfat de fier(II) și amoniu consumați la titrare, în mL.

OBSERVAȚII:

- 1) Soluția 0,025 N de bicromat de potasiu și soluția de sulfat de fier(II) și amoniu se folosesc pentru determinarea substanțelor organice oxidabile în concentrație maximă de 50 mg O₂/L.
- 2) Sulfatul de argint și sulfatul de mercur sunt compuși toxici și în consecință se vor manipula cu atenție, cu respectarea normelor de protecție a muncii și de tehnica securității muncii.

Modul de lucru

Dacă proba a fost conservată prin păstrare la rece, se lasă în laborator pentru a lua temperatura camerei, apoi se agită. Se determină conținutul în cloruri. În vasul cu gât șlefuit se introduc 20 mL probă de analizat, 0,4 g sulfat de mercur(II) și 10 mL soluție 0,025 N de bicromat de potasiu. Se adaugă, sub agitarea atentă a vasului și răcire la jet de apă, 30 mL acid sulfuric și 30 mL soluție de sulfat de argint sau 0,4 g sulfat de argint. Se fixează imediat balonul la refrigerent conform figurii și se dă drumul la apa de răcire. Se agită bine balonul, se aduce la fierbere și se fierbe sub reflux timp de 2 h.

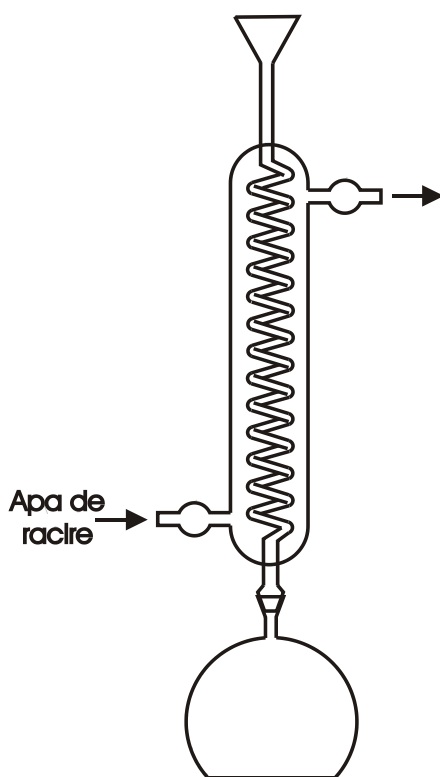


Figura 4. Instalație utilizată pentru oxidarea substanțelor organice în mediu de acid sulfuric cu un exces de soluție de bicromat de potasiu în prezența sulfatului de mercur și a sulfatului de argint drept catalizator

Se îndepărtează apoi sursa de încălzire și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Se spală refrigerentul, turnând prin partea de sus 25 mL apă distilată. Se scoate balonul, se diluează amestecul la aproximativ 150 mL

cu apă distilată și se răcește din nou la temperatura camerei. Se adaugă două sau trei picături de soluție indicator feroină și se titrează excesul de bicromat de potasiu cu soluție 0,01 N de sulfat de fier(II) și amoniu până la virarea bruscă a culorii de la albastru-verde la brun-roșcat.

OBSERVAȚIE: Dacă reapare culoarea albastru-verde după câteva minute, nu se continuă titrarea.

Pentru fiecare serie de determinări se efectuează în paralel o determinare martor, urmând modul de lucru descris mai sus, folosind în locul probei un volum egal de apă distilată.

OBSERVAȚII:

- 1) Se lucrează cu multă atenție când se manipulează acidul sulfuric ($d = 1,84$ g/mL), mai cu seamă la începutul operației de refluxare.
- 2) Deoarece determinarea este influențată de condițiile de lucru și de normalitatea soluțiilor folosite, determinările la proba de apă de la aceeași sursă se vor efectua întotdeauna cu soluție de reactivi de aceeași normalitate.
- 3) În timpul fierberii sub reflux, culoarea soluției din vasul Erlenmeyer trebuie să se mențină galbenă. Dacă soluția devine verde, analiza se va repeta, în vas curat, folosind soluțiile 0,25 N bicromat de potasiu și 0,25 N de sulfat de fier(II) și amoniu, având în vedere la calculul normalitatea (sau factorul) soluției folosite.

Calcul

Conținutul de substanțe organice oxidabile se exprimă în mg O_2/L și se calculează cu ajutorul formulelor.

În cazul în care nu sunt prezente substanțe interferente:

$$(S.O.O.) = \frac{(V + V_1) \cdot F - 0,2}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg O}_2/\text{L})$$

în care:

- V_1 - volumul soluției 0,01 N de sulfat de fier(II) și amoniu folosit la titrarea probei martor, în mL;
- V_2 - volumul soluției 0,01 N de sulfat de fier(II) și amoniu folosit la titrarea probei de analizat, în mL;
- F - factorul soluției 0,01 N de sulfat de fier(II) și amoniu;
- V - volumul probei luat pentru analiză (20 mL);
- 0,2 - masa de oxigen în mg corespunzătoare la 1 mL soluție 0,025 N de bicromat de potasiu.

În cazul prezenței substanțelor interferente:

$$(S.O.O.) = \text{mg O}_2 - X \cdot \text{mg O}_2 \quad (\text{mg O}_2/\text{L})$$

în care:

- mg O_2 - conținutul de substanțe organice oxidabile calculat și exprimat în $\text{mg O}_2/\text{L}$.
- $X \cdot \text{mg O}_2$ - conținutul substanțelor interferente în $\text{mg O}_2/\text{L}$ obținut.

OBSERVAȚII:

- 1) În cazul folosirii soluției 0,25N de bicromat de potasiu și a soluției 0,1N de sulfat de fier(II) și amoniu, formula de calcul va fi următoarea:

$$\text{Substanțe organice oxidabile (S.O.O.)} = \frac{(V + V_1) \cdot F - 0,2}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg O}_2/\text{L})$$

în care:

- V_1 - volumul soluției 0,1 N de sulfat de fier(II) și amoniu folosit la titrarea probei martor, în mL;
- V_2 - volumul soluției 0,1 N de sulfat de fier(II) și amoniu, folosit la titrarea probei de analizat, în mL;
- F - factorul soluției de sulfat de fier(II) și amoniu calculat;

V - volumul probei luat în analiză, în mL (20 mL);
0,2 - masa de oxigen în mg corespunzătoare la 1 mL de soluție 0,25 N de bicromat de potasiu.

- 2) Verificarea metodei se face conform anexei A.
- 3) Toate probele analizate cât și probele martor se colectează într-un vas de sticlă de 2000 - 5000 mL în vederea recuperării argintului și îndepărtării mercurului, conform anexei B.

Anexa A

VERIFICAREA METODEI DE LUCRU CU BICROMAT DE POTASIU

A.1. Pentru înlăturarea erorilor ce pot interveni datorită modului de lucru sau al calității reactivilor, se recomandă verificarea metodei de lucru folosind o soluție standard, respectând modul de lucru și calculul conform metodei cu bicromat de potasiu.

Ca substanță standard se folosește glucoza ce se oxidează în procent de 96 ... 100 % prin metoda cu bicromat de potasiu. Valoarea teoretică a consumului de oxigen pentru un gram de glucoză este de 1,067 g.

A.2. Se prepară o soluție standard dizolvând 0,1067 g glucoză cu apă distilată într-un balon cotat de 1000 mL. Echivalentul acestei soluții în S.O.O. este de 100 mg O_2/L . Soluția se prepară în ziua folosirii și analiza se efectuează ca la modul de lucru, folosind soluții concentrate de bicromat de potasiu și sulfat de fier(II) și amoniu. În paralel se efectuează o probă martor.

A.3. Calculul și exprimarea rezultatelor se efectuează ca mai sus.

Dacă valoarea obținută pentru oxidarea glucozei nu se încadrează în limitele de 96 – 100 % din valoarea teoretică, este necesară verificarea reactivilor, aparaturii și a modului de lucru.

Anexa B

RECUPERAREA ARGINTULUI ȘI ÎNDEPĂRTAREA MERCURULUI

B.1. Recuperarea argintului

B.1.1. Reactivi

- Clorură de sodiu.

B.1.2. Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius de 3000 ... 5000 mL se introduc 2000 mL soluție reziduală de la determinarea substanțelor organice oxidabile, se adaugă 20 g NaCl și se agită circa 3 minute. Precipitatul alb de clorură de argint care se formează, se filtrează sub vid pe o pâlnie (tip Buchner), prin hârtie de filtru cu porozitate mică și se usucă. Hârtia de filtru cu precipitat se predă pentru recuperarea argintului.

B.2. Îndepărtarea mercurului

B.2.1. Reactivi

- Sulfură de fier(II).

B.2.2. Mod de lucru

Filtratul de la recuperarea argintului se introduce într-un pahar Berzelius de 3000 ... 5000 mL și se adaugă 10 g sulfură de fier(II). Sulfura de fier reacționează cu acidul sulfuric din soluție eliberând hidrogen sulfurat, care reacționează formând precipitat negru de sulfură de mercur.

OBSERVAȚIE: Reacția cu sulfura de fier(II) trebuie realizată sub nișă ventilată.

După 2 ... 3 h de la începutul reacției, cea mai mare parte din mercur precipită ca sulfură de mercur iar o parte din hidrogenul sulfurat se oxidează la sulf elementar. Se decantează partea lichidă apoi se filtrează prin hârtie de filtru cu porozitate mică precipitatul negru de sulfură de mercur, care fiind o substanță toxică se păstrează în recipiente sigilate sau se predă pentru recuperare.

3.2. DETERMINAREA SUBSTANȚELOR EXTRACTIBILE CU SOLVENȚI⁽³⁴⁾

METODA GRAVIMETRICĂ

Solvenții folosiți la extracție sunt eterul de petrol, hexanul sau tetraclorura de carbon.

Prin substanțe extractibile cu solvenți în cadrul prezentului standard se înțeleg: grăsimi animale și vegetale, hidrocarburi (uleiuri minerale, hidrocarburi grele), combinații cu funcțiuni hidroxilice, carbonilice, carboxilice, compuși organici cu azot, insecticide, săpunuri, ceruri, rășini și gudroane, care se extrag cu solvenți.

Metoda se aplică pentru conținuturi de (20 ... 500) mg substanțe extractibile/L.

Reactivii folosiți la analiză trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă.

Apa folosită pentru prepararea soluțiilor sau pentru diluarea reactivilor este apă distilată, în text - apă.

În cazul soluțiilor obținute prin diluarea reactivilor și notate sub forma A + B, A reprezintă volumul de reactiv, iar B volumul de apă necesar diluării.

Toate cântăririle se fac cu exactitate de minim 0,0002 g.

Se prelevează o probă de maximum 1 litru de apă într-un recipient de sticlă cu gât larg, gradat la volumul dorit și cu dop șlefuit. Recipientul trebuie să fie curat, clătit cu apă distilată, uscat, clătit cu solvent și apoi din nou uscat. Se umple recipientul până la semn, cu proba.

În cazul când determinarea nu se face imediat, se conservă proba maxim 24 h prin adăugarea a 5 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3, pentru un litru de probă.

DETERMINARE CALITATIVĂ

Proba ce conține substanțe extractibile cu solvenți, are un aspect opalescent, cu pelicule sau irizații.

Indiciul prezenței acestora este limpezirea apei după agitarea ei cu o cantitate de solvent.

Dacă proba conține săpunuri și esteri complecși, limpezirea are loc numai după hidroliza acestora obținută prin acidulare cu acid clorhidric la $\text{pH} \leq 2$.

Proba conține cantități foarte mici de ulei sau grăsime.

Indiciul prezenței acestora se evidențiază cu o bucată mică de camfor (sau p-fenilen-diamină), de mărimea unui bob de orez, ce se aruncă pe suprafața probei. Dacă bucata de camfor se mișcă, din locul în care a fost aruncată, pe suprafața probei, este un indiciu că nu există ulei sau grăsime.

Această determinare calitativă nu se aplică probelor cu o temperatură sub 10°C .

DETERMINARE SUBSTANȚE EXTRACTIBILE CU SOLVENȚI

Principiu metodă

Din proba acidulată la $\text{pH} \leq 2$, se extrag substanțele extractibile cu solvent, se evaporă la sec și se determină gravimetric.

Aparatură și sticlărie

- Sticlărie curentă de laborator;
- Balanță analitică;

- Instalație de distilare la presiune scăzută alcătuită din: balon de distilare, trompă de apă, vas tampon, refrigerent, balon pentru colectare și sursă de încălzire.

Reactivi și materiale

- Acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3;
- Solvenți de extracție: eter de petrol, cu intervale de distilare ($30 \dots 60^\circ\text{C}$, hexan sau tetraclorură de carbon, în text - eter de petrol;
- Sulfat de sodiu anhidru;
- Hârtie indicator de pH, pentru domeniul 1 ... 7.

Mod de lucru

Se introduce proba prelevată într-o pâlnie de separare și se acidulează la $\text{pH} \leq 2$ cu acid clorhidric (verificat cu hârtie indicator de pH). Se spală vasul de prelevare cu 15 mL eter de petrol, care se trec apoi în pâlnia de separare.

Se agită energic 2 minute pentru extracție. După separarea straturilor, faza apoasă se trece cantitativ în altă pâlnie de separare și se repetă încă de trei sau patru ori extracția, cu câte 25 mL eter de petrol.

Se filtrează fiecare fază organică obținută la extracția repetată, printr-o hârtie de filtru, cutată, ce conține circa 1 g sulfat de sodiu.

Se montează pâlnia de filtrare ce conține hârtia de filtru cu sulfat de sodiu, deasupra balonului de distilare.

NOTA 1: În cazul în care proba conține o cantitate mare de detergent și după acidulare apare un precipitat sau se formează o emulsie stabilă se aplică metoda de determinare a substanțelor extractibile.

NOTA 2: În cazul în care probele prezintă emulsii stabile, ce nu pot fi sparte sau conduc la formarea de astfel de emulsii în timpul extracției (de exemplu probele ce conțin cantități mari de detergent și de produse petroliere), nu se aplică tehnica de lucru conform prezentului standard.

Se montează instalația de distilare, și se distilă sub vidul creat cu ajutorul unei trompe de apă, până la volum de circa 10 mL în balonul de distilare.

Extractul eteric rămas în balonul de distilare, se trece cantitativ într-o capsulă de porțelan (în prealabil adusă la masă constantă, cântărită și ținută în exsicator) și se evaporă eterul de petrol, în nișă⁽⁴⁰⁾. Se cântărește capsula cu reziduu, până la masă constantă.

Se procedează la fel cu un volum identic de probă martor obținut din apă lipsită de compuși organici.

Calcul

Conținutul de substanțe extractibile cu eter de petrol se exprimă în miligrame la litru și se calculează cu formula:

$$\text{Substanțe extractibile cu eter de petrol} = \frac{m_1 - m_2}{V} - \frac{m_4 - m_3}{V} \quad (\text{mg/L})$$

În care:

- m_1 - masa capsulei fără reziduu probei, în miligrame;
- m_2 - masa capsulei cu reziduu probei, în miligrame;
- m_3 - masa capsulei fără reziduu probei, în miligrame;
- m_4 - masa capsulei cu reziduu probei, în miligrame;
- V - volumul probei luate în lucru, în litri.

Repetabilitate și reproductibilitate

Repetabilitate (10 ± 1) %;

Reproductibilitate (12 ± 2) %.

DETERMINARE CONȚINUT DE SĂPUNURI ȘI ESTERI COMPLECȘI

Mod de lucru

Se efectuează două determinări ca mai sus pe două probe de apă: una este acidulată la $\text{pH} \leq 2$ (la conservare înainte de extracția cu solvent), a doua nu este acidulată.

Calcul

Conținutul de săpunuri și esteri complecși se exprimă în miligrame la litru și se calculează cu formula:

$$\text{Conținut de săpunuri și esteri complecși} = E_1 - E_2 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- E_1 - substanțe extractibile calculate din proba acidulată la $\text{pH} \leq 2$, în mg/L;
- E_2 - substanțe extractibile calculate din proba neacidulată, în mg/L.

Nota 3: În cazul în care există pe suprafața apei peliculă petrolieră, se consideră poluare și se notează dimensiunile și poziția acestei pelicule.

3.3. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE COMPUȘI FENOLICI⁽³⁵⁾

Această determinare folosește metoda spectrometrică cu 4-amonioantipirină după distilare, de determinare a conținutului de compuși fenolici în apa potabilă.

Compușii fenolici, în text, sunt cei derivați hidroxicici ai compușilor aromatici care nu conțin în poziția para substituenți alchil, aril, nitro, nitrozo sau carbon.

Sensibilitatea metodei este de 0,001 mg/L.

La prepararea soluțiilor și la efectuarea analizei se folosesc reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă distilată lipsită de fenoli și clor.

La diluarea soluțiilor concentrate, diluția se exprimă sub forma A + B (1 + 1, 1 + 2 etc.), în care primul termen reprezintă volumul soluției concentrate, iar al doilea termen volumul de apă sau alt solvent cu care se efectuează diluția.

Toate cântăririle se fac cu o precizie de 0,0002 g.

Efectuarea operațiilor care folosesc substanțe toxice, caustice (ex. fenol) se fac cu respectarea normelor de tehnică a securității muncii referitoare la produsele respective.

Probele de apă potabilă se iau în vase de sticlă cu dop șlefuit.

Volumul probei este de 1 L.

În cazul în care determinarea nu se face în max. 4 h de la momentul recoltării, proba de apă se conservă și se păstrează 24 h la temperatura de + 4°C.

Principiul metodei

După separarea prin distilare de substanțele interferente și de agenții de conservare, compușii fenolici formează cu 1-fenil-2,3-dimetil-4-amino-pirozolonă-5 la un pH de $10 \pm 0,2$ și în prezența hexacianoferatului(III) de potasiu un complex pirazolonic colorat, care se extrage din faza apoasă cu cloroform, a cărui absorbanță se măsoară la 460 nm și este proporțională cu conținutul de compuși fenolici.

Îndepărtarea interferențelor

La determinarea compușilor fenolici interferează substanțele oxidante (clor, substanțe care eliberează iod după acidulare în prezența iodurii de potasiu), colorația, turbiditatea, unele bacterii care descompun compușii fenolici, aminele aromatice și alcalinitatea puternică a apei.

Îndepărtarea substanțelor oxidante se face imediat după luarea probelor, prin adăugare de sulfat de fier(II) sau arsenit de sodiu în exces. Excesul de sulfat de fier(II) sau arsenit de sodiu se îndepărtează prin distilare.

Îndepărtarea interferenței alcalinității probei se face prin adăugare de acid fosforic.

Îndepărtarea turbidității și colorației probei de apă potabilă se face prin distilare.

Îndepărtarea interferenței bacteriilor care descompun compușii fenolici se face prin adăugarea de 10 mL soluție 10 % de sulfat de cupru la 1 L probă.

Îndepărtarea interferențelor aminelor aromatice se face prin aducerea probei la un pH acid ($< 0,5$), urmată de distilarea probei.

Aparatură și materiale

- Spectrofotometru cu cuve cu drumul optic de 1 cm;
- pH-metru;
- Instalație de distilare cu îmbinări șlefuite conform figuri, compusă din:

- balon de distilare cu fund rotund, cu capacitatea de 750 mL sau 1 L (1);
- refrigerent de distilare (2);
- vas de colectare, marcat la capacitatea de 450 mL și 500 mL sau cilindru gradat, cu capacitatea de 500 mL, cu dop șlefuit (3).

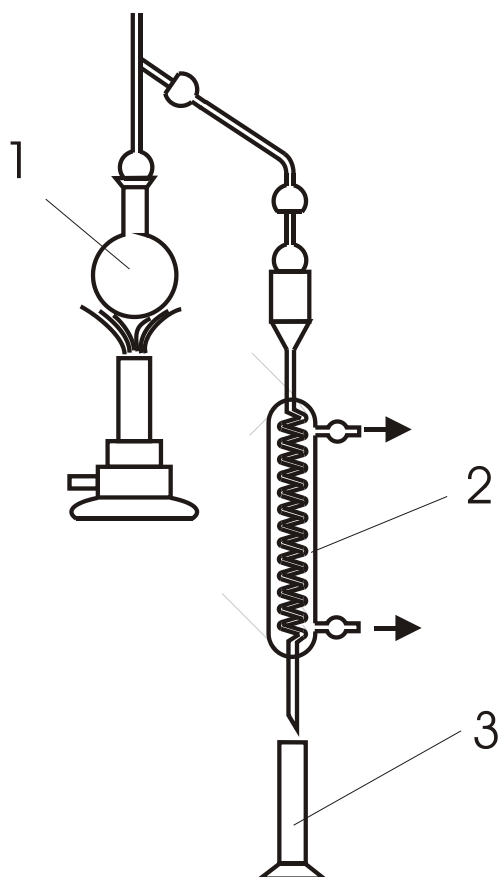


Figura 5. Instalație utilizată pentru separarea prin distilare de substanțele interferente și de agenții de conservare a compușilor fenolici

- Hârtie indicator universal de pH;
- Pâlnie de separare, cu capacitatea de 500 mL.

Reactivi

- Acid sulfuric ($d = 1,84 \text{ g/mL}$);

- 1-fenil-2,3-dimetil-4-aminopirazolonă-5-(4-aminoantipirină), $C_{11}H_{13}N_3O$, soluție 2 %. Se prepară în ziua utilizării;
- Amoniac, soluție 25 % ($d = 0,90 \text{ g/mL}$);
- Apă distilată, lipsită de fenol și clor, obținută prin distilare în aparat din sticlă, după tratarea apei cu permanganat de potasiu;
- Cloroform;
- Clorură de amoniu, soluție 2 %;
- Fenol, soluții etalon:
 - a. Soluție etalon A (de rezervă): într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 1 g fenol, proaspăt distilat, se dizolvă și se aduce la semn cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită. 1 mL soluție etalon A (de rezervă) conține 1 mg fenol.
 - b. Soluție etalon B: într-un balon cotate de 1000 mL se introduc 10 mL soluție etalon A (de rezervă) și se aduce la semn cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită. 1 mL soluție etalon B conține 0,01 mg fenol.
 - c. Soluție etalon C (de lucru): într-un balon cotate de 500 mL se introduc 50 mL soluție etalon B și se aduce la semn cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită. 1 mL soluție etalon C (de lucru) conține 0,001 mg fenol. Soluția se poate utiliza timp de max. 2 h de la preparare.
- Hexacianoferat(III) de potasiu - $K_3[Fe(CN)_6]$, soluție 8 %. Se păstrează la rece și întuneric, max. 10 zile;
- Metilorange, soluție 0,05 %;
- Sulfat de cupru, soluție 10 %;
- Sulfat de sodiu anhidru;
- Sulfat de fier(II) sau arsenit de sodiu.

Mod de lucru

În balonul de distilare se introduc 500 mL probă de apă potabilă și neconservată. Se aduce pH-ul la 4 cu acid fosforic, în prezență de metilorange, apoi se adaugă 5 mL soluție de sulfat de cupru. Se montează refrigerentul de distilare și vasul de captare și se distilă circa 450 mL, cu un debit de 8 ... 10 mL/min. Se oprește distilarea, se introduc în balonul de distilare 50 mL apă distilată lipsită de fenol și clor și se continuă distilarea până când volumul distilatului va fi de 500 mL.

OBSERVAȚIE:

1. În cazul când proba de apă potabilă a fost luată și conservată conform STAS 2852-87, se distilă fără a se mai adăuga acid fosforic și soluție de sulfat de cupru⁽⁴¹⁾.
2. Dacă distilatul este tulbure, acesta se redistilă după adăugarea de acid fosforic până la pH = 4 și 5 mL soluție de sulfat de cupru.

Într-o pâlnie de separare se introduc 200 mL distilat, 10 mL soluție de clorură de amoniu și se aduce pH-ul soluției la $10 \pm 0,2$ cu amoniac soluție (verificare cu pH-metru). Apoi se adaugă 2 mL soluție de 4-aminoantipirină, se omogenizează soluția, se adaugă 2 mL soluție de hexacianoferat(III) de potasiu, se omogenizează și se lasă în repaus 3 ... 5 minute. Soluția este slab colorată în galben.

Se adaugă în pâlnia de separare 10 mL cloroform, se agită de 10 ori, se lasă în repaus până la separarea straturilor, după care se agită din nou de 10 ori. După separarea straturilor se filtrează stratul cloroformic prin hârtie de filtru cu porozitate medie, în care s-au adăugat 2 ... 3 g de sulfat de sodiu, prinzându-se filtratul într-o eprubetă gradată de 10 mL. Se repetă operația de mai sus cu încă 5 mL cloroform, aducându-se eprubeta la semn cu acest cloroform.

În paralel se execută o probă de control a reactivilor, utilizându-se în locul probei 200 mL apă distilată proaspăt fiartă și răcită și agenții de

conservare sau reactivii de la această metodă, după care se prelucrează conform modului de lucru.

După 5 min se măsoară absorbanta probei la lungimea de undă de 460 nm în cuve cu drumul optic de 1 cm, folosind ca soluție de referință proba de control a reactivilor.

Se citește pe curba de etalonare cantitatea de compuși fenolici, corespunzătoare absorbantei obținute.

Trasarea curbei de etalonare

În opt baloane cotate de 200 mL se introduc separat: 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 8 și 12 mL soluție etalon C (de lucru) de fenol și apă distilată, proaspăt fiartă și răcită, până la semn.

Soluțiile obținute conțin: 0; 0,0002; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,008; 0,012 mg fenol.

În continuare, soluțiile se prelucrează conform modului de lucru.

Se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă cantitățile de compuși fenolici în miligrame, iar pe ordonată valorile absorbanțelor corespunzătoare.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Conținutul de compuși fenolici se exprimă în mg/L și se calculează cu formula:

$$\text{Compuși fenolici (C}_6\text{H}_5\text{OH)} = \frac{C}{V} \cdot 1000 \quad (\text{mg/L})$$

în care:

- C - masa compuși fenolici citită pe curba de etalonare, în miligrame;
- V - volumul distilatului de apă potabilă, luat în lucru, în mL.

Ca rezultat final al unei analize se consideră media aritmetică a valorilor obținute la două determinări efectuate în paralel, ale căror diferențe nu trebuie să depășească valorile maxime ale diferențelor admise specificate.

3.4. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE TRIHALOMETANI⁽³⁶⁾

Prin trihalometani, în text se înțelege:

- triclor-metan (cloroform) (CHCl_3);
- brom-diclor-metan (CHBrCl_2);
- dibrom-clor-metan (CHBr_2Cl);
- tribrom-metan (bromoform) (CHBr_3).

Conținutul minim de trihalometani care se poate determina este:

- 0,7 $\mu\text{g/L}$ apă - cloroform;
- 0,4 $\mu\text{g/L}$ apă - brom-diclor-metan;
- 0,8 $\mu\text{g/L}$ apă - dibrom-clor-metan;
- 4,6 $\mu\text{g/L}$ apă – bromoform.

Apa potabilă se recoltează și se conservă, în recipiente cu închidere etanșă, iar umplerea recipientului se face până la dop. Determinarea conținutului de trihalometani trebuie efectuată în maximum 48 h de la recoltare, interval de timp în care probele se păstrează în frigider.

Principiul metodei

Trihalometanii se extrag din apă cu izooctan și se determină gazcromatografic, utilizând un detector cu captură de electroni.

Aparatură

- Gazcromatograf, prevăzut cu detector cu captură de electroni;
- Coloană cromatografică din sticlă termorezistentă, cu lungimea de 185 cm și diametrul interior de 3 mm;
- Agitator magnetic;
- Etuvă termoreglabilă;

- Evaporator rotativ sub vid (sau alt sistem de evaporare cu eficacitate echivalentă);
- Flacoane de sticlă cu capacitatea de 9 mL, prevăzute cu capac cu filet și garnitură din cauciuc siliconic.

OBSERVAȚIE: Flacoanele pot fi și de altă capacitate, respectându-se raportul de extracție de 6 + 1 vol.

- Microseringă cu capacitatea de 5 μ L;
- Pipete gradate de 1 mL, 2 mL, 10 mL;
- Balanță analitică, cu precizia de 0,0001 g;
- Baloane cotate cu capacitatea de 25 mL și 50 mL;
- Trompă de vid;
- Vibrator;
- Pahar de laborator cu capacitatea de 100 mL.

Reactivi și materiale

- Acetonă;
- Alcool etilic 96 % vol.;
- Amestec sulfocromic;
- Azot de puritate 99,9 %;
- Benzen;
- Cloroform;
- Eter etilic;
- izooctan;

OBSERVAȚIE: Alcoolul etilic și izooctanul trebuie să fie de puritate pentru analiză (p.a.).

- Dimetil-diclorosilan, soluție 10 % în toluen;
 - Soluții etalon de bază: într-un balon cotat de 50 mL, conținând 5
 - 10 mL alcool etilic, se cântăresc 50 mg cloroform, 50 mg

brom-diclor-metan și 50 mg bromoform; se aduce la semn cu alcool etilic și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon de bază conține câte 1 μ g din fiecare trihalometan. Soluția se trece în flacoane de sticlă cu închidere etanșă și se poate păstra la + 4°C timp de o lună.

b. Soluție etalon de lucru: într-un balon cotat de 25 mL se introduc 0,5 mL soluție etalon de bază, se completează la semn cu alcool etilic și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon de lucru conține câte 20 mg din fiecare trihalometan. Prepararea acestei soluții se face în ziua efectuării analizei probelor de apă.

- Toluen;
- Vată de sticlă, spălată acid și silanizată;
- Fază staționară: Carbowax 20M;
- Suport: Chromosorb WAW - DMCS, 60 - 80 mesh (0,18 - 0,25 mm).

Prepararea umpluturii, pregătirea, umplerea și condiționarea coloanei cromatografice

Prepararea umpluturii

(15 % Carbowax 20 M/Chromosorb WAW DMCS, 60 - 80 mesh)

Într-un pahar de laborator de 100 mL se introduc 3 g fază staționară, cântărită cu precizia de 0,001 g și 60 mL cloroform.

Se agită cu agitatorul magnetic până la dizolvarea fazei staționare. Soluția obținută se transferă cantitativ în balonul evaporatorului rotativ, prin 2 sau 3 spălări repetate cu volume mici de cloroform, ajungându-se la un volum de 70 - 75 mL.

Se adaugă acestei soluții 20 g suport cântărit cu precizia de 0,001 g și se rotește lent balonul timp de 10 - 15 minute, după care se începe evaporarea cloroformului la max. 60°C, obținându-se în final umplutura uscată. Această umplutură este suficientă pentru confecționarea a două coloane.

Pregătirea coloanei

Coloana cromatografică se spală succesiv cu: apă, amestec sulfocromic, apă până la pH neutru, 50 mL alcool etilic, 50 mL eter etilic, 50 mL benzen și 50 mL acetonă, după care se usucă în etuvă.

OBSERVAȚIE: Spălările coloanei, mai puțin cea cu amestec sulfocromic, se realizează prin aspirație la trompa de vid.

După uscare, coloana se umple cu soluție de dimetil-diclor-silan, se lasă în repaus 10 - 15 minute, după care se spală în următoarea ordine cu: 25 mL toluen, 25 mL alcool etilic și 25 mL eter etilic. Coloana se usucă apoi în etuvă, la maxim 200°C.

Umplerea coloanei

Un capăt al coloanei se astupă cu vată de sticlă și se racordează la trompa de vid. Prin celălalt capăt, utilizând o pâlnie, se introduc porțiuni mici de umplutură. Pentru o umplere uniformă, coloana se supune vibrațiilor unui vibrator până la nivelul umpluturii rămâne constant, după care se astupă și celălalt capăt al coloanei cu vată de sticlă.

Condiționarea coloanei

Coloana se fixează în termostatul gazcromatografului, lăsând liber capătul dinspre detector. Se trece prin coloană un curent de azot, cu debitul de 10 - 20 mL/min. După 30 min, se începe încălzirea, ridicând temperatura cu câte 50°C la 30 min, până la atingerea valorii de 200°C, temperatură la care se menține coloana timp de 48 h.

Condiții de lucru

- | | |
|--|---------------|
| - temperatura coloanei | 100°C; |
| - temperatura evaporatorului | 200°C; |
| - temperatura detectorului (ECD-Ni ⁶³) | 250°C; |
| - gaz purtător | azot; |
| - debitul gazului purtător | 30 mL/min; |
| - volumul de probă injectat | 1 - 5 µL; |
| - viteza de derulare a hârtiei înregistratorului | 4 - 6 mm/min. |

OBSERVAȚIE: În cazul utilizării unui detector pe bază de tritiiu, temperatura acestuia este de max. 200°C.

Mod de lucru

Extracția

În flaconul de sticlă, se supun extracției 6 mL probă de cu 1 mL izooctan, se agită puternic flaconul timp de 10 min, după care se lasă în repaus pentru separarea fazelor.

Prepararea extractului standard

În paralel cu separarea trihalometanilor din probă, se supune extracției un volum de 6 mL apă bidistilată, la care s-au adăugat în prealabil 4 µL din soluția etalon de lucru.

Separarea gazcromatografică

Se aduce gazcromatograful în condițiile de lucru, se injectează succesiv volume egale (1 - 5 µL, funcție de conținutul trihalometanilor în apă), din: izooctanul utilizat la extracție (proba martor), extractul standard, extractul probei, obținându-se astfel cromatogramele corespunzătoare izooctanului, extractului standard și probei.

Identificarea componenților

Identificarea componenților se face pe cromatograma probei, prin comparare cu cromatograma extractului standard obținută în aceleași condiții ca și cromatograma probei. Un exemplu de cromatogramă precum și timpii de reținere obținuți se pot urmări în figură, respectiv în tabelul 25.

Tabel 25. Timpii de reținere obținuți în cazul cromatogramei din figura 6

Trihalometan	Poziția în cromatogramă	Timp de reținere (minute)
Cloroform (CHCl_3)	1	1,63
Brom-diclor-metan (CHBrCl_2)	2	2,93
Dibrom-clor-metan (CHBr_2Cl)	3	5,84
Bromoform (CHBr_3)	4	12

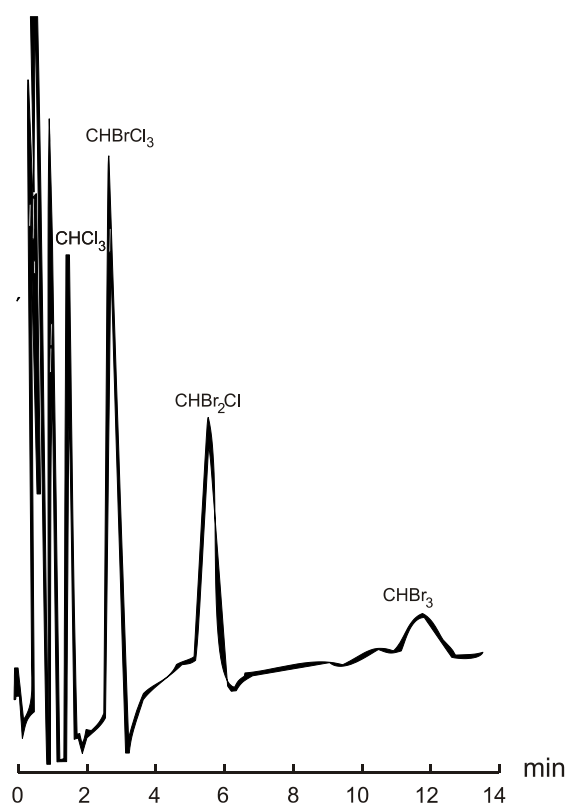


Figura 6. Exemplu de cromatogramă obținută în cazul determinării unor trihalometani din apă

Calculul și exprimarea rezultatelor

Conținutul de trihalometani în apă se exprimă în micrograme pe litru și se calculează individual pentru fiecare component, cu ajutorul formulei:

$$X = \frac{V_e \cdot c_e \cdot (A_x - A_{10})}{V \cdot (A_s - A_{10})} \quad (\mu\text{g/L})$$

în care:

- X - trihalometanul a cărui concentrație în probă se calculează;
- V_e - volumul soluției etalon de lucru folosit la prepararea extractului, în μL ;
- c_e - concentrația componentului X în soluția etalon de lucru, în $\text{ng}/\mu\text{L}$;
- A_x - aria picului componentului X pe cromatograma probei, în mm^2 ;
- A_{10} - aria picului componentului X pe cromatograma izooctanului, în mm^2 ;
- V - volumul probei supus extracției, în mm;
- A_s - aria picului componentului X pe cromatograma extractului standard, în mm^2 .

3.5. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PESTICIDE ORGANOCLORURATE⁽³⁷⁾

Prin pesticide organoclorurate se înțeleg următoarele substanțe cu acțiune insecticidă:

- α - Hexaclorciclohexan (α - HCH);
- β - Hexaclorciclohexan (β - HCH);
- γ - Hexaclorciclohexan (γ - HCH) (Lindan);
- δ - Hexaclorciclohexan (δ - HCH);
- p, p' - Diclor-difenil-triclor-etan (p, p' - DDT);
- o, p' - Diclor-difenil-triclor-etan (o, p' - DDT);
- p, p' - Diclor-difenil-diclor-etenă (p, p' - DDE);
- o, p' - Diclor-difenil-diclor-etenă (o, p' - DDE);
- 1,8,9,10,11,11-Hexaclor-endo, exo-tetraciclo-dodecan-4,9-dienă (Aldrin);
- 1,8,9,10,11,11 - Hexaclor-4,5-epoxi-endo,exo-tetraciclo-dodecan-9-enă (Dieldrin).

Conținutul minim de pesticide organoclorurate care se determină este: $1 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-6}$ mg/L pentru α , β , γ , δ HCH și aldrin; $1 \cdot 10^{-5} \dots 1,5 \cdot 10^{-5}$ mg/L pentru pp'-DDE, op'-DDE, pp'-DDT, op'-DDT și dieldrin.

Precizia metodei este $\pm 10 \%$.

Reactivii folosiți trebuie să fie de calitate pentru cromatografie sau de calitate echivalentă.

Principiul metodei

Pesticidele organoclorurate se extrag din apă cu eter de petrol și se determină prin cromatografie în fază gazoasă utilizând un detector cu captură de electroni.

Aparatură

- Cromatograf de analiză în fază gazoasă, prevăzut cu detector cu captură de electroni;
- Coloană cromatografică, din sticlă termorezistentă, cu lungimea de 185 cm și cu diametrul interior de 3 mm;
- Agitator electromagnetic;
- Etuvă termoreglabilă la temperaturi de 25 ... 50°C;
- Evaporator rotativ sub vid (sau alt sistem de evaporare cu eficacitate echivalentă);
- Pâlnie de separare de 1000 mL;
- Flacoane de sticlă de 10 mL, prevăzute cu capac cu filet, ce permite închiderea etanșă;
- Cilindri gradați de 100 mL și 500 mL;
- Vas conic cu dop șlefuit de 200 mL;
- Pipete gradate de 5 mL;
- Microseringă de 5 μ L;
- Balanță analitică, cu precizia de 0,0001 g;
- Baloane cotate de 25 mL;
- Trompă de vid;
- Vibrator electromagnetic.

Reactivi

- Acetonă;
- Alcool etilic 96 %;
- Alcool metilic absolut;
- Amestec sulfocromic;
- Azot 99,9 %;
- Benzen;
- Eter etilic;

- Eter de petrol (fracția 30 ... 60°C);

OBSERVAȚIE: Puritatea benzenului, eterului de petrol și a izooctanului se verifică prin analiză cromatografică în fază gazoasă, cu observația că volumul de probă injectată este de 5 μ L. Cromatogramele obținute pentru solvenți nu trebuie să prezinte semnale care să se suprapună peste cele corespunzătoare pesticidelor organoclorurate ce trebuie determinate.

- Sulfat de sodiu, anhidru, granulat, încălzit în prealabil la 400°C timp de 4 h;
- Vată de sticlă, spălată acid și silanizată;
- Soluții etalon ce conțin pesticidele organoclorurate:
 - a. soluție etalon A: într-un balon cotate de 25 mL se introduc 5 mg din fiecare pesticid urmărit la pct. 1.1. și se aduce la semn cu benzen și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon A conține 200 ng din fiecare pesticid. Soluția se trece în flacoane de sticlă prevăzute cu capac cu filet ce permite închiderea etanșă și se poate păstra la - 15 ... - 18°C timp de 6 luni.
 - b. soluție etalon B: într-un balon cotate de 25 mL se introduc 2,5 mL soluție etalon A, se aduce la semn cu izooctan și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon B conține 20 ng din fiecare pesticid.
 - c. soluție etalon C: într-un balon cotate de 25 mL se introduc 2,5 mL soluție etalon B, se aduce la semn cu izooctan și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon C conține 2 ng din fiecare pesticid.
 - d. soluție etalon D: într-un balon cotate de 25 mL se introduc 2,5 mL soluție etalon C, se aduce la semn cu izooctan și se omogenizează. 1 μ L soluție etalon D conține 0,2 ng din fiecare pesticid. Soluțiile etalon B, C și D se pot păstra în flacoane de

sticlă prevăzute cu capac cu filet ce permite închiderea etanșă la o temperatură de 4°C timp de o lună.

- Soluție 10 % de dimetil-diclor-silan în toluen;
- Fază staționară: ulei siliconic de tipul OV-17 și QF-1 sau de performanță echivalentă;
- Suport: Chromosorb PAW - DMCS cu granulația 0,125 ... 0,150 mm (100 ... 120 mesh) sau de performanță echivalentă;
- Toluen.

Prepararea umpluturii, pregătirea și condiționarea coloanei cromatografice

Prepararea umpluturii (0,15 % OV-17 și 1,95 % QF-1/Chromosorb PAW-DMCS 0,125 ... 0,150 mm)

Într-un pahar de laborator de 100 mL se introduc 0,3 g ulei siliconic tip OV-1 și 0,39 g ulei siliconic tip QF-1, cântărite cu precizia de 0,001 g și 60 mL acetonă și se agită cu agitatorul electromagnetic timp de 1 h. Se trece cantitativ soluția, cu acetonă, în balonul evaporatorului, ajungându-se la un volum de 70 ... 75 mL. Se adaugă apoi 20 g suport (cântărit cu precizia de 0,001 g) și se rotește lent balonul, timp de circa 10 min, după care se evaporă la sec și se usucă umplutura, la temperatura de max. 50°C.

Pregătirea coloanei

Se spală coloana cromatografică, în ordine, cu apă, amestec sulfocromic, apă până la pH neutru, 50 mL eter etilic, 50 mL benzen și 50 mL acetonă, după care se usucă în etuvă la temperatura maximă de 50°C

OBSERVAȚIE: Spălările coloanei, în afara celei cu amestec sulfocromic, se fac prin aspirație la trompa de vid.

După uscare, coloana se umple cu soluție de dimetil-diclor-silan, se lasă 10 min, se golește, se spală în ordine cu 25 mL toluen, 25 mL alcool metilic și 25 mL eter etilic, după care se usucă coloana în etuvă la temperatura maximă de 50°C.

Umplerea coloanei

Se introduce umplutura obținută în coloana cromatografică, în porțiuni mici, cu ajutorul unei pâlnii atașate la unul din capetele coloanei, celălalt capăt fiind astupat cu vată de sticlă și atașat la trompa de vid.

Umplutura se tasează continuu cu ajutorul unui vibrator electromagnetic. Umplerea coloanei trebuie să se facă uniform și se consideră terminată când, la tasare, nivelul umpluturii se menține constant.

Se astupă și celălalt capăt al coloanei cu un dop de vată de sticlă.

Condiționarea coloanei

Se fixează coloana la termostat, lăsând liber capătul care se leagă la detector. Se trece prin coloană un debit de gaz purtător, de 15 ... 25 mL/min. După 30 min se începe încălzirea, ridicând temperatura cu câte 50°C la 30 min, până se ajunge la 230°C. La această temperatură se ține coloana timp de 48 h.

Condiții de lucru

- | | |
|---|------------------|
| - Temperatura coloanei | 50°C; |
| - Temperatura evaporatorului | 225°C; |
| - Temperatura detectorului | 275°C; |
| - Gaz purtător | azot; |
| - Debitul gazului purtător | 75 mL/min; |
| - Volumul de probă injectată | 1 ... 5 μ L; |
| - Viteza de derulare a hârtiei la înregistrator | 4 ... 6 mm/min. |

Mod de lucru

Extracția și anhidrizarea

Se agită recipientul cu proba luată și se introduc 500 mL probă de apă potabilă într-o pâlnie de separare. Se efectuează trei extracții cu câte 50; 50 și 25 mL eter de petrol sub agitare puternică, timp de 10 minute.

Se colectează straturile organice într-un vas conic, se anhidrizează cu 10 g sulfat de sodiu timp de 15 ... 20 min și se filtrează prin vată de sticlă. Se spală cantitativ vata de sticlă cu 10 mL eter de petrol prinzând filtratul în vasul conic.

Concentrarea

Se transvazează eterul de petrol în balonul de distilare și se evaporă extractul de eter de petrol, la temperatura de maximum 35°C până la un volum de 2 mL, care se transvazează cantitativ într-un flacon de sticlă, cu capacitatea de 10 mL, prevăzut cu capac cu filet ce permite închiderea etanșă. Se spală balonul de distilare de două ori cu câte 2 mL eter de petrol, care se trec în același flacon.

Se evaporă conținutul flaconului la sec, la temperatura camerei, în nișă.

OBSERVAȚIE: Probele astfel prelucrate se pot păstra maximum 4 săptămâni la temperatura de - 15 ... - 20°C.

Separarea cromatografică

Se aduce cromatograful în regim de lucru, conform instrucțiunilor de utilizare ale aparatului. În flaconul cu reziduu se introduc 0,5 ... 2 mL eter de petrol, funcție de conținutul de pesticide și se agită până la dizolvarea reziduuului.

Se injectează 1 ... 5 μ L soluție etalon D și apoi 1 ... 5 μ L din proba de analizat, funcție de conținutul de pesticide organoclorurate.

OBSERVAȚIE: Volumele de soluție etalon D și de probă se stabilesc astfel încât semnalele cromatografice (ariile corespunzătoare vârfurilor) să fie comparabile ca mărime.

Se obțin cromatogramele soluției etalon D și a probei de analizat.

Identificarea componentelor

Identificarea componentelor se face pe baza timpilor de reținere prevăzuți în tabelul 26.

Tabel 26. Identificarea componentelor pe baza timpilor de reținere în cazul determinării pesticidelor organoclorurate din apă

Pesticid	Poziția din cromatogramă	Timp de întreținere (min)
α - HCH	1	2,6
β - HCH	2	3,3
γ - HCH	3	3,8
δ - HCH	4	4,4
Aldrin	5	4,9
o,p' - DDE	6	8,1
p,p' - DDE	7	9,8
Dieldrin	8	10,9
o,p' - DDT	9	13,4
p,p' - DDT	10	17,3

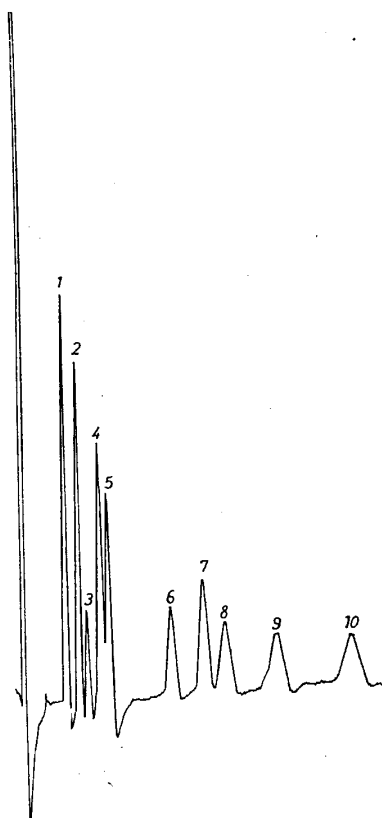


Figura 7. Exemplu de cromatogramă obținută în cazul determinării pesticidelor organoclorurate din apă

Calculul și exprimarea rezultatelor

Conținutul de pesticide organoclorurate se exprimă în miligrame pe litru și se calculează cu relația:

$$\text{Pesticide organoclorurate} = \frac{C_e \cdot V_e \cdot A_x \cdot V}{V_1 \cdot A_e \cdot V_a} \cdot \frac{100}{R} \cdot 10^{-3} \quad (\text{mg/L})$$

în care:

C_e - concentrația soluției etalon D, în ng/μL;

V_e - volumul soluției etalon D injectat în aparat, în μL;

V - volumul de eter de petrol cu care s-a reluat concentratul probei aduse la sec, în μL;

V_1 - volumul de probă injectat în aparat, în μL;

- A_x - aria corespunzătoare vârfului componentului de dozat, calculată pe cromatograma probei, în mm²;
- A_e - aria corespunzătoare vârfului componentului de dozat, calculată pe cromatograma soluției etalon D, în mm²;
- V_a - volumul de apă potabilă luat în lucru, în L;
- R - coeficientul de recuperare a pesticidelor, în procente.

Stabilirea coeficientului de recuperare (R) a pesticidelor organoclorurate.

Se măsoară două volume de câte 500 mL probă de apă potabilă. La una din probe se adaugă un volum cunoscut din soluția etalon D (3 μL) și se trec cele două probe notate cu p și p + e prin toate etapele de lucru prevăzute anterior.

Se injectează în coloană volume egale din cele două probe p și p + e și un volum de soluție etalon D egal cu cel introdus în proba p + e (3 μL).

Pe cromatogramele obținute se calculează ariile vârfurilor cromatografice. Coeficientul de recuperare se exprimă în procente și se calculează cu relația:

$$R = \frac{A_{p+e} \cdot A_p}{A_e} \cdot 100 \quad (\%)$$

în care:

- A_{p+e} - Aria corespunzătoare vârfului, calculată pe cromatograma probei p + e, în mm²;
- A_p - Aria corespunzătoare vârfului, calculată pe cromatograma probei p, în mm²;
- A_e - Aria corespunzătoare vârfului, calculată pe cromatograma soluției etalon D, în mm².

Valoarea coeficientului de recuperare este de minimum 80 %. Determinarea coeficientului de recuperare se face odată la 100 ... 200 analize.

3.6. DETERMINAREA DETERGENȚILOR SINTETICI ANIONACTIVI⁽³⁸⁾

Se referă la metoda de determinare a conținutului de detergenți sintetici anionactivi prezenți în apele de suprafață și în apele uzate sub formă de alchilsulfonați de sodiu, alchilsulfați de sodiu, alchilarilsulfonați de sodiu, precum și ca alți detergenți anionactivi.

Principiul metodei

Detergenții sintetici anionactivi, în soluție acidă apoasă, formează cu albastrul de metilen un complex colorat albastru, hidrofob.

Complexul colorat este extras cu cloroform și se măsoară intensitatea colorației care este proporțională cu concentrația de detergenți.

Sensibilitatea metodei este de 0,025 mg detergenți sintetici anionactivi/L apă de analizat.

Pregătirea probelor pentru analiză

Probele de apă se iau în vase de sticlă, respectând prescripțiile în vigoare.

Înainte de a lua probele de apă, vasele se spală cu soluție de acid clorhidric (1 + 1) și apoi cu apă distilată.

După recoltare, în probele de apă se adaugă 2 ... 4 mL cloroform la 1000 mL apă.

Determinarea trebuie efectuată în maximum 24 h.

Aparatură

- Spectrometru sau colorimetru cu filtru roșu (560 nm);
- Pâlnii de separare cu dop rodat și capacitatea de 500 și 1000 mL.

OBSERVAȚIE: Înainte de efectuarea determinării, aparatura de sticlă se spală cu acid clorhidric (1 + 1) și apoi cu apă distilată.

Reactivi

- Fosfat disodic, soluție tampon pentru pH = 10: se cântăresc 10 g fosfat disodic p.a., uscat în prealabil la 110 ... 130°C și se dizolvă în 900 mL apă distilată; se alcalinizează soluția la pH = 10, cu soluție de hidroxid de sodiu 1 N și se aduce volumul soluției la 1000 mL cu apă distilată, într-un balon cotat.
- Hidroxid de sodiu, soluție 0,1 N sau acid sulfuric 0,1 N.
- Apă oxigenată 30 %.
- Albastru de metilen, soluție neutră: 0,35 g albastru de metilen se dizolvă în 500 mL apă distilată și se diluează la 1000 mL într-un balon cotat.
- Albastru de metilen, soluție acidă: 0,35 g albastru de metilen se dizolvă în 500 mL apă distilată se adaugă 6,5 mL acid sulfuric concentrat p.a. și se diluează cu apă distilată la 1000 mL, într-un balon cotat.
- Cloroform p.a. sau cloroform purificat prin bidistilare.
- Soluție etalon de laurilsulfat de sodiu.
 - a. Soluție etalon de bază: 0,25 g laurilsulfat de sodiu p.a. se cântăresc cu precizie de 0,0002 g, ce se dizolvă în 100 mL apă distilată proaspăt fiartă și răcită și se diluează la 250 mL, în balon cotat. 1 mL soluție conține 1 mg laurilsulfat de sodiu.
 - b. Soluție etalon de lucru: 2,5 mL din soluția de bază se diluează la 250 mL cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită, în balon cotat. 1 mL soluție conține 0,01 mg laurilsulfat de sodiu. Soluțiile etalon de bază și de lucru de laurilsulfat de sodiu sunt stabile numai 2 ore de la preparare și trebuie păstrate la rece.

Interferențe

Interferențele provocate de prezența clorurilor, nitraților, rodanurilor și albuminei se înlătură efectuând extracția detergenților întâi în mediul alcalin și apoi în mediu acid.

Interferențele provocate de prezența sulfurilor, polisulfurilor și tiosulfaților se înlătură prin tratarea probei tamponate alcalin cu apă oxigenată.

Mod de lucru

Volumul probei de apă ce trebuie luat în lucru se stabilește în funcție de concentrația aproximativă de detergent, care se află printr-o determinare orientativă, în modul descris mai jos. Se iau 100 mL probă de apă de analizat și se determină conținutul de detergent.

Dacă valoarea extincției colorației albastre obținute nu se înscrie în curba de etalonare, se face diluarea corespunzătoare a probei de apă într-un balon cotat. Dacă valoarea extincției colorației albastre obținute se înscrie în curba de etalonare, volumul probei de apă de analizat (ca atare sau după diluarea respectivă) se alege, conform tabelului de mai jos, în funcție de conținutul aproximativ de detergent.

Tabel 27. Volumul probei de apă de analizat în funcție de conținutul aproximativ de detergent

Conținut aproximativ de detergent (mg/L)	Volumul de apă luat în lucru (mL)
De la 0,025 până la 0,10	1000
Peste 0,10 până la 0,80	250
Peste 0,80 până la 2,0	100
Peste 2 până la 4	50
Peste 4 până la 10	20
Peste 10 până la 100	2

Probele de apă mai mic decât 100 mL se completează la 100 mL cu apă distilată⁽⁴²⁾.

Volumul de probă de apă de analizat se introduce într-o pâlnie de separare și se neutralizează la pH 7, dacă este cazul (cu hidroxid de sodiu soluție 0,1 N sau acid sulfuric 0,1 N). Se adaugă câte 10 mL soluție tampon de fosfat, pentru fiecare 100 mL de probă de apă.

OBSERVAȚIE: În cazul când proba de apă conține sulfuri, polisulfuri sau tiosulfați, se adaugă odată cu soluția tampon de fosfat și 1,5 mL apă oxigenată, se lasă să stea 10 minute pentru oxidare și apoi se continuă determinarea.

Se introduc în pâlnie 5 mL soluție neutră de albastru de metilen și 15 mL cloroform și se agită pâlnia 1 minut, după care se lasă să se separe straturile de lichid.

Se trece stratul cloroformic într-o a doua pâlnie de separare, în care s-a introdus în prealabil 100 mL apă distilată și 5 mL soluție acidă de albastru de metilen.

În prima pâlnie de separare, se introduc din nou 15 mL cloroform, se agită timp de 1 minut și se lasă să se separe straturile de lichid. Se trece stratul cloroformic în a doua pâlnie de separare.

Cea de a doua pâlnie de separare, cu cei 30 mL de extract cloroformic, se agită timp de 2 minute, se lasă să se separe straturile și se scurge stratul cloroformic limpede, într-un balon cotat de 5 mL, printr-o pâlnie în care se află vată îmbibată cu cloroform.

Se adaugă din nou 5 mL cloroform în cea de-a doua pâlnie și se repetă extracția, după care cloroformul se introduce tot în balonul cotat. Se completează la semn volumul balonului cotat, cu cloroform introdus prin pâlnia cu vată și se agită bine conținutul.

După o jumătate de oră, se colorimetrează, utilizând filtrul roșu (650 nm) și se determină valoarea extincției probei. Din valoarea extincției găsite, se scade valoarea extincției probei martor pregătită în același fel însă cu apă distilată în locul probei de apă.

Valoarea extincției se înscrie pe curba de etalonare și se citește concentrația de detergent sintetic anionactiv din soluția cloroformică colorimetrată.

Construirea curbei de etalonare

Din soluția etalon de lucru se măsoară cu o biuretă: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 mL. Fiecare porțiune se introduce într-o pâlnie de separare ce conține 100 mL apă și se tratează conform modului de lucru. Soluțiile finale cloroformice, din baloanele cotate de 50 mL, conțin respectiv: 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 1,4; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $\mu\text{g/mL}$ laurilsulfat de sodiu.

Se colorimetrează utilizând filtrul roșu (650 nm) și se determină valorile extincțiilor acestor soluții. În paralel se face o determinare martor în aceleași condiții, dar cu apă distilată în locul soluției etalon. Din valorile extincțiilor obținute se scade extincția determinării martor, apoi se construiește diagrama pe hârtie milimetrică, trecând în abscisă concentrația în laurilsulfat de sodiu în $\mu\text{g/mL}$ și în ordonată extincția.

OBSERVAȚII:

- Pentru a exprima concentrația de laurilsulfat de sodiu în mg/mL se împart cu 1000 valorile exprimate în $\mu\text{g/mL}$.
- Pentru fiecare soluție de albastru de metilen nou pregătită, se va construi o nouă curbă de etalonare.

Calcul

Conținutul de detergenți sintetici anionactivi se calculează cu formula:

$$\text{Detergenți sintetici anionactivi} = \frac{c \cdot 50}{V} \cdot 1000 \text{ (mg/L)}$$

în care:

- c - conținutul de laurilsulfat de sodiu în soluția cloroformică, citit pe curba de etalonare, în mg/mL;
- V - volumul probei de apă analizat, luat pentru determinare, în mL;
- 50 - volumul soluției cloroformice din balonul cotat, în mL.

OBSERVAȚIE: În cazul când se efectuează diluări succesive ale probei de apă de analizat, se va ține seamă de aceasta în calcul.

3.7. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE⁽³⁹⁾

METODA SPECTROMETRICĂ

Metoda se aplică pentru conținuturi de produse petroliere de (0,1 ... 10 mg/L).

Prin produse petroliere se înțeleg hidrocarburile extrase cu tetraclorură de carbon.

Reactivi folosiți la analiză trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă.

Toate cântăririle se fac cu precizie de 0,0002 g.

Se prelevează o probă de apă de un litru într-un recipient de sticlă, gradat la volumul dorit și cu dop șlefuit. Recipientul trebuie să fie curat, clătit cu apă distilată, uscat, clătit cu tetraclorură de carbon, apoi din nou uscat. Se umple recipientul, până la semn, cu probă (evitându-se luarea stratului de apă superficial și cu atât mai mult a peliculei petroliere).

În cazul în care analiza nu se poate face imediat proba se conservă⁽⁴³⁾ max. 24 h prin adăugarea a 5 mL acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) diluat 1 + 3 pentru un litru de probă.

Principiul metodei

Din proba de apă adusă la $\text{pH} < 5$, se extrag cu tetraclorură de carbon produsele petroliere împreună cu unele substanțe organice. După reținerea substanțelor polare, pe o coloană cromatografică cu silicagel se dozează produsele petroliere din extractul de tetraclorură de carbon prin spectrofotometrie în infraroșu, măsurând absorbanta la 2930 cm^{-1} corespunzătoare legăturii ($= \text{CH}_2$).

Aparatură și sticlărie

- Sticlărie curentă de laborator;
- Coloană cromatografică de sticlă cu lungimea de 100 mm și diametrul interior de circa 5 mm, având capătul inferior efilat până la diametrul de 1 mm și prevăzut cu un robinet;
- Spectrometru cu dublu fascicul, în domeniul I.R. $[(4000 \dots 400) \text{ cm}^{-1}]$ prevăzut cu o pereche de cuve de KBr, cu drumul optic de 3 mm sau 5 mm.

NOTA 1: Sticlăria de laborator curată, trebuie clătită cu apă distilată, uscată, clătită cu tetraclorură de carbon și din nou uscată.

Reactivi și materiale

- Acid clorhidric ($d = 1,19 \text{ g/mL}$);
- Sulfat de sodiu anhidru;
- Silicagel (sau Florisil) cu granulație de (60 ... 100 mech);
- Tetraclorură de carbon;

NOTA 2: Solventul de extracție trebuie distilat înainte de utilizare.

- Etalon E_1 , de produse petroliere, constituit de produsul petrolier care reprezintă impurificatorul specific al probelor sau, dintr-un amestec de 37,5 g hexadecan ($C_{16}H_{34}$), 37,5 g izooctan (C_8H_{18}) și 25 g toluen (C_7H_8);
- Soluții etalon de produse petroliere:
 - a. Soluția etalon E_2 : se introduc 0,05 g etalon E_1 , într-un balon cotat de 100 mL și se completează la semn cu tetraclorură de carbon. 1 mL soluție etalon conține 0,5 mg etalon de produse petroliere.
 - b. Soluția etalon E_3 : se introduce 1 mL de soluție etalon E_2 într-un balon cotat de 100 mL și se completează la semn cu tetraclorură

de carbon. 1 mL soluție conține 0,005 mg etalon de produse petroliere.

NOTA 3: Soluțiile etalon E₂ și E₃ trebuie utilizate în ziua preparării lor.

- Hârtie indicator de pH, pentru domeniul 1 ... 7;
- Hârtie de filtru cu porozitate mică.

Pregătirea spectrofotometrului

Pregătirea și aducerea în regim de lucru a spectrofotometrului se face conform instrucțiunilor de utilizare ale aparatului. Se înregistrează spectrul pentru domeniul (3150 ... 2750 cm⁻¹) măsurându-se absorbanta de la 2930 cm⁻¹.

NOTA 4: Spălarea cuvei de probă cu solvent, trebuie făcută temeinic. Apoi, cuva trebuie umplută cu solvent și se înregistrează spectrul pentru domeniul (3150 ... 2750 cm⁻¹) față de cuva martor (umplută tot cu solvent). Dacă spectrul obținut în aceste condiții nu prezintă nici o absorbție, se consideră spălarea cuvei de probă bine realizată. După scoaterea solventului, cuva se usucă, ea fiind astfel pregătită pentru o nouă analiză.

Pregătirea coloanei

Se utilizează ca umplutură silicagel (sau florisil).

NOTA 5: Pentru controlul parametrilor coloanei cromatografice, după mai multe utilizări se înregistrează absorbanțele specifice corespunzătoare compușilor polari [de exemplu compușii carbonilici, carboxilici, și derivații lor absorb în domeniul (1800 ... 1600) cm⁻¹]. În cazul în care în acest domeniu spectral se înregistrează absorbante, agentul absorbant din coloana cromatografică trebuie schimbat.

Trasarea curbei de etalonare

Prepararea seriilor de soluții etalon

Se prepară două serii de soluții etalon:

- a. Într-o serie de cinci baloane cotate de 50 mL, se introduc 20 mL; 10 mL; 5 mL; 2 mL și 1 mL din soluția etalon E₂ și se aduce la semn cu tetraclorură de carbon. Soluțiile etalon conțin 0,2 mg/mL; 0,1 mg/mL; 0,05 mg/mL; 0,02 mg/mL și 0,01 mg/mL solvent sau 10 mg; 5 mg; 2,5 mg; 1 mg și 0,5 mg produse petroliere/L probă.
- b. Într-o altă serie de patru baloane cotate de 50 mL, se introduc 25 mL; 20 mL; 15 mL și 10 mL soluție etalon E₃ și se aduce la semn cu tetraclorură de carbon. Soluțiile etalon conțin 0,0025 mg/mL; 0,0020 mg/mL; 0,0015 mg/mL și 0,0010 mg/mL solvent sau 0,125 mg/L; 0,1 mg/L; 0,075 mg/L și 0,05 mg/L probă.

Măsurarea spectrometrică

Se înregistrează și se măsoară absorbanțele pentru fiecare soluție etalon E₂ și E₃ și seriile a și b de soluții etalon de produse petroliere.

Se trasează curbele de etalonare înscriind pe abscisă concentrațiile, în mg produse petroliere/L probă iar pe ordonată absorbantele corespunzătoare. Se obțin astfel curbe liniare.

NOTA 6: Curba de etalonare trebuie verificată la minimum 6 luni și totdeauna când se folosesc reactivi noi.

Mod de lucru și calcul

Prelucrare probă

Se acidulează 1 litru probă, prelevată și pregătită cu acid clorhidric, până la un pH < 5.

Apoi se introduce proba în pâlnia de separare și se extrage de 2 ori cu câte 25 mL de tetraclorură de carbon, agitând puternic. Se lasă pentru a se separa fazele, 5 minute.

Se filtrează faza organică printr-o hârtie de filtru cutată ce conține 1 g sulfat de sodiu anhidru. Se montează pâlnia de filtrare deasupra coloanei cromatografice.

Reținerea substanțelor polare

Se trece filtratul pe coloana cromatografică pregătită prinzând eluatul într-un balon cotat de 50 mL. Se continuă eluarea cu tetraclorură de carbon până la aducerea la semn a balonului cotat.

Măsurarea spectrometrică și calcularea rezultatelor

Se umple cuva spectrofotometrului cu soluția obținută mai sus și se înregistrează spectrul față de tetraclorură de carbon ca martor.

Se măsoară absorbanța la 2930 cm^{-1} , prin metoda liniei de bază.

Se citește pe curba de etalonare, cantitatea de produse petroliere corespunzătoare absorbanței respective.

NOTA 7: Tetraclorura de carbon din soluția eluată după ce s-a realizat înregistrarea spectrului, din volumele de spălare a cuvelor spectrofotometrului și din soluțiile de etalonare utilizate se recuperează prin distilare simplă.

Exprimare rezultate

Conținutul de produse petroliere se exprimă în mg/L de probă.

Repetabilitate și reproductibilitate

Repetabilitate: 10 %;

Reproductibilitate: 15 %.

CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ

Tabel 28. Indicatori organoleptici

Indicatori	Valori admise	Valori admise excepțional
Miros, grade, max.	2	2
Gust, grade, max.	2	2

Tabel 29. Indicatori fizici

Indicatori	Valori admise	Valori admise excepțional
Concentrația ionilor de hidrogen (pH), unități de pH	6,5 ... 7,4	max. 8,5
Conductivitatea electrică, $\mu\text{S}/\text{cm}$, max.	1000	3000
Culoare, grade, max.	15	30
Turbiditate, grade sau unități de turbiditate de formazină, max.	5	10

Tabel 30. Indicatori chimici generali

Indicatori	Concentrație admisă	Concentrație admisă excepțional
Aluminiu (Al^{3+}), mg/L, max.	0,05	0,2
Amoniac (NH_4^+), mg/L, max.	0	0,5 ^{*)}
Azotiți (NO_2^-), mg/L, max.	0	0,3 ^{*)}
Calciu (Ca^{2+}), mg/L, max.	100	180
Clor rezidual în apa dezinfectată prin clorizare (Cl_2 , mg/L ^{**)}		
- la consumator		
- clor rezidual liber	0,10 ... 0,25	
- clor rezidual total	0,10 ... 0,28	
- la intrarea în rețea		
- clor rezidual liber, max.	0,50	
- clor rezidual total, max.	0,55	
Cloruri (Cl^-), mg/L, max.	250	400
Compuși fenolici distilabili, mg/L, max.	0,001	0,002
Cupru (Cu^{2+}), mg/L, max.	0,05	0,1
Detergenți sintetici anionici, mg/L, max.	0,2	0,5
Duritate totală grade germane, max.	20	30
Fier ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), mg/L, max.	0,1	0,3 ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$)
Fosfați (PO_4^{3-}), mg/L, max.	0,1	0,5
Magneziu (Mg^{2+}), mg/L, max.	50 ^{***)}	80
Mangan (Mn), mg/L, max.	0,05	0,3 ($\text{Mn} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)
Oxygen dizolvat (O_2), mg/L, min.	6	6
Reziduu fix, mg/L		
min.	100	300
max.	800	1200
Substanțe organice oxidabile, mg/L		
- prin KMnO_4 exprimate în:		
- CCO-Mn (O_2)	2,5	3,0
- permanganat de potasiu (KMnO_4)	10	12
- prin metoda cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CCO-Cr (O_2)	3	5
Sulfați (SO_4^{2-}), mg/L, max.	200	400
Sulfuri și hidrogen sulfurat, mg/L, max.	0	0,1 ^{*)}
Zinc (Zn^{2+}), mg/L, max.	5	7

*) Valorile sunt valabile numai pentru ape din surse subterane, provenite de la adâncimi mai mari de 60 m, neclorizate, cu condiția ca apa să fie corespunzătoare din punct de vedere bacteriologic;

**) Clorul rezidual liber trebuie să reprezinte minim 80 % din clorul rezidual total;

***) În cazul în care concentrația sulfatilor (SO_4^{2-}) depășește 250 mg/L, concentrația maximă admisă pentru magneziu este (Mg^{2+}) este de 30 mg/L;

Tabelul 31. Indicatori chimici toxici

Indicatori	Concentrația admisă
Amine aromatice (fenil – B – naftalină), mg/L, max.	0
Arsen (As^{3+}), mg/L, max.	0,05
Azotați (NO_3^-), mg/L, max.	45
Cadmiu (Cd^{2+}), mg/L, max.	0,005
Cianuri libere (CN^-), mg/L, max.	0,01
Crom (Cr^{6+}), mg/L, max.	0,05
Fluor (F^-), mg/L, max.	1,2
Hidrocarburi policiclice aromatice, $\mu\text{g/L}$, max.	0,01
Mercur (Hg^{2+}), mg/L, max.	0,001
Nichel (Ni^{2+}), mg/L, max.	0,1
Pesticide (insecticide organoclorurate, organofosforice, carbamice, erbicide), $\mu\text{g/L}$, max.	
- fiecare componentă	0,1
- suma componentelor din fiecare clasă	0,5
Plumb (Pb^{2+}), mg/L, max.	0,05
Seleniu (Se), mg/L, max.	0,01
Trihalometani, mg/L, max.	
- total	0,1
- din care cloroform (CHCl_3)	0,03
Uraniu natural, mg/L, max.	0,021

OBSERVAȚII:

1. În tabelele 29 și 30 valorile pentru pH, oxigen dizolvat și fosfați nu se referă la apa caldă menajeră;
2. Indicatorii chimici prevăzuți în tabelele 30 și 31 nu sunt limitați, putând fi completați cu orice indicator chimic existent în apa potabilă, apărută într-un anumit teritoriu sau anumit sistem de purificare și distribuție, cu condiția ca acesta să fie aprobat de către Ministerul Sănătății.

Indicatori radioactivi

Valorile Maxime admise pentru indicatorii radioactivi corespund unui aport al apei potabile la doza pentru populație de 5 mrem/an (0,05 mSv/an) la un consum zilnic de 2 L de apă.

Activitatea globală α și β

Activitatea globală α și β , maximă admisă, se stabilește în funcție de aportul însumat maxim al radionuclidului radiu 226 α radioactiv și al radionuclidului stronțiu 90 beta radioactiv și este prezentată în tabelul 32.

Tabel 32. Activitatea globală α și β , maximă admisă

Activitate globală, max.*)	Concentrații admise **) Bq***)/L	Concentrații admise excepțional
α	0,1	2,3
β	0	50

*) Nu include activitatea radonului și tritiului;

**) În cazul în care concentrațiile admise sunt depășite este necesară determinarea activității specifice a radionuclizilor prevăzuți în tabelul 33;

***) 1 Bq = 27 pCl.

Activitatea specifică

Activitatea specifică admisă a fiecărui radionuclid prezent în apa potabilă este dată în tabelul 33. În cazul în care în apă există mai mulți radionuclizi trebuie respectată relația:

$$\frac{A_1}{A_{a_1}} + \frac{A_2}{A_{a_2}} + \dots + \frac{A_i}{A_{a_i}} \leq 1$$

în care:

$A_1, \dots, A_i$ – activitatea specifică a radionuclidului 1,..., i, în apa potabilă, în becquereli/L;

$A_{a_1}, \dots, A_{a_i}$ - activitatea specifică admisă pentru radionuclizii 1, ..., i, în apa potabilă în becquereli/L.

Tabel 33. Activitatea specifică admisă a fiecărui radionuclid prezent în apa potabilă

Radionuclid	Activitatea specifică	
	admisă	admisă excepțional
	Bq/L	
RADIONUCLID NATURAL		
Hidrogen 3 (tritiu)	4000	-
Potasiu 40 *)	13,42	-
Radon 222	300	-
Radiu 226	0,088	0,5
Radiu 228	0,1	-
Plumb 210	0,025	0,4
Poloniu 210	0,136	-
Uraniu natural **)	0,59	1
Toriu natural ***)	0,04	0,1
RADIONUCLID ARTIFICIAL ****)		
Cobalt 58	60	-
Cobalt 60	10	-
Stronțiu 89	30	53
Stronțiu 90	0,55	-
Iod 129	0,6	-
Iod 131	5	530
Cesiu 134	4	-
Cesiu 137	5	600
Americiu 241	0,1	-
Plutoniu 239	0,024	2,3

*) 1 mg Potasiu 40 are activitatea de 0,31 Bq;

**) 1 mg Uraniu natural (conține toți izotopii săi naturali) are activitatea de 25,35 Bq;

***) 1 μg Toriu natural are activitatea de 0,041 Bq;

****) Prezența radionuclizilor artificiali nu este permisă în sursele de apă potabilă.

Tabelul 34. Indicatori bacteriologici

Felul apei potabile	Nr. total de bacterii ce se dezvoltă la 37°C/mL (UFC/mL)	Nr. probabil de bacterii coliforme (coliformi totali)/100 mL	Nr. probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 mL	Nr. probabil de streptococi fecali/100 mL
Apă furnizată de instalații centrale urbane și rurale cu apă dezinfectată				
- punct de intrare în rețea	sub 100	0	0	0
- punct din rețeaua de distribuție	sub 100	0**)	0	0
Apă furnizată de instalații centrale urbane și rurale cu apă dezinfectată				
- punct de intrare în rețea	sub 100	sub 3	0	0
- punct din rețeaua de distribuție	sub 100	sub 3***)	0	0
Apă din surse locale (fântâni, izvoare, etc.)	sub 300	sub 10	sub 2	sub 2

*) UFC - unități formatoare de colonii;

**) În 95 % din probele analizate în cursul anului, în cazul debitelor mari și a unui număr suficient de recoltări. Ocazional, fără a depăși 5 % din probele analizate și niciodată în recoltări consecutive, se admite max. 3/100 mL;

***) În 95 % din probele analizate în cursul anului, în cazul debitelor mari și a unui număr suficient de recoltări. Ocazional, fără a depăși 5 % din probele analizate și niciodată în recoltări succesive, se admite sub 10/100 mL.

OBSERVAȚIE: Indicatorii bacteriologici prevăzuți în tabelul 34 nu sunt limitativi, aceștia putând fi completați cu condiția să fie aprobați de către Ministerul Sănătății.

Tabelul 35. Indicatori biologici

Indicatori	Concentrații admise
Volumul sestonului obținut prin filtrare prin fileu planctonic, mL/m ³ , max.: - în instalații centrale - în instalații locale	1 10
Organisme animale, vegetale și particule vizibile cu ochiul liber	lipsă
Organisme animale microscopice, număr/L, max.	20
Organisme care prin înmulțirea în masă modifică proprietățile organoleptice sau fizice ale apei în 100 L	lipsă: se admit exemplare izolate (funcție de specie*)
Organisme de poluare	lipsă
Organisme dăunătoare sănătății: ouă de geohelminți, chisturi de giardia, protozoare intestinale patogene	lipsă

*) Organismele care se admit în exemplare izolate se vor stabili de către Ministerul Sănătății.

BIBLIOGRAFIE

1. STAS 6323 – 88;
2. Ministerul Sănătății, Direcția Igienei și Medicinii Preventive, „Metode de investigare în domeniul Igieniei Muncii”, Vol. II, 1970;
3. SR ISO 7887;
4. STAS 6324 – 61;
5. SR ISO 10523;
6. S. Mănescu, M. Cucu, Mona Ligia Diaconescu, „Chimia Sanitară a Mediului”, Editura Medicală, București, 1994.
7. STAS 6536 – 87;
8. SR ISO 6060;
9. STAS 6560 – 82;
10. SR ISO 3638 – 76;
11. Denisa Mihele, „Chimie Sanitară – Lucrări practice”, Editura Tehnoplast Company S.R.L., București, 1998;
12. STAS 6364 – 78;
13. STAS 3049 – 88;
14. Maria Pârvu, „Chimie Sanitară”, Litografia I. M. F. Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, 1984;
15. STAS 3069 – 87;
16. C. Pătroescu, I. Gănescu, „Analiza Apelor”, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1980;
17. STAS 3048/1 – 77;
18. S. Mănescu, „Tratat de Igienă”, Vol. I, Editura Medicală, București, 1984;
19. STAS 6328 – 85;
20. Rodica Cuciureanu, „Chimia și Igiena Mediului și Alimentului”, Editura Junimea, Iași, 2001;
21. A. Gergely, Emilia Bay, M. Dumitrescu, „Tratarea apelor reziduale și recuperarea electroliților în galvanotehnică”, Editura Tehnică, București, 1992;
22. STAS 3265 – 86;
23. STAS 6363 – 76;
24. STAS 3662 – 90;
25. STAS 6674 – 77;
26. STAS 3026 – 76;
27. SR ISO 6332;
28. STAS 6326 – 90;

29. STAS 3264 – 81;
30. STAS 11184 – 78;
31. STAS 3224 – 69;
32. STAS 6362 – 61;
33. STAS 3002 – 85;
34. SR 7587;
35. STAS 10266 – 75;
36. STAS 12997 – 91;
37. STAS 12650 – 88;
38. STAS 7576 – 66;
39. SR 7877 – 2;
40. I. Mincu, Natalia Mihalache, D. Cheța, „Elemente de biochimie și fiziologie a nutriției”, Editura Medicală, București, 1985.
41. H. Straus, „Igiena”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1975;
42. S. Mănescu, G. Tănăsescu, S. Dumitrache, M. Cucu, „Igiena”, Editura Medicală, București, 1996;
43. I. Papa, G. Goanță, „Protecția Mediului Ambiant”, Editura Helios, Craiova, 1999;