МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ɹʃ ɾ

CUPRINS

СОДЕРЖАНИЕ

1. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Биохимическое потребление кислорода. БПК 5. Apa.02.01.05.

2. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. ХПК. Бихроматный метод определения (арбитражный метод). Apa.a. 02.02.05.

3. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. ХПК. Бихроматная окисляемость. Apa b.02.02.05.

4. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Аммиак. Фотометрическое определение с реактивом Несслера. Apa.02.03.05.

5. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Нитриты. Фотометрическое определение с сульфаниловой кислотой и альфа – нафтиламином (реактивом Грисса). Apa.02.04.05.

6. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Нитраты. Фотометрическое определение с салицилатом натрия. Apa.02.05.05.

7. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Растворенный кислород. Определение йодометрическим методом. Apa.02.06.05.

8. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Концентрация ионов водорода. Определение электрометрическим методом. Apa.02.07.05.

9. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Взвешенные вещества. Определение содержания фильтрованием через беззольный бумажный фильтр. Apa.02.08.05.

10. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Сухой остаток. Apa.02.09.05.

11. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Нефтепродукты. Колоночная хроматография с весовым окончанием. Apa.02.10.05.

12. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Нефтепродукты в сточных водах. Определение методом инфракрасной спектрофотометрии. Apa.02.11.05.

13. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Жиры и мыла. Apa.02.12.05.

14. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Тензиды анионоактивные. Фотометрическое определение с метиленовым синим. Apa.02.13.05.

15. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Хлориды. Аргентометрическое определение. Apa.02.14.05.

16. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Сульфаты. Объемное определение с нитратом свинца. Apa.02.15.05.

17. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Общая жесткость. Определение комплексонометрическим методом. Apa.02.16.05.

18. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Кальций. Комплексонометрическое определение. Apa.02.17.05.

19. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Ортофосфаты. Фотометрическое определение. Apa.02.18.05.

20. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Общий фосфор. Фотометрическое определение (после термической деструкции). Apa.02.19.05.

21. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Железо. Фотометрическое определение с сульфосалициловой кислотой. Apa.02.20.05.

22. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Медь. Фотометрическое определение с диэтилдитиокарбаматом натрия и крахмалом. Apa.02.21.05.

23. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Никель. Фотометрическое определение с диметилглиоксимом. Apa.02.22.05.

24. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Натрий. Пламенно – фотометрическое определение. Apa.02.23.05.

25. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Калий. Пламенно – фотометрическое определение. Apa. 02.24.05.

26. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Хром. Фотометрическое определение с дифенилкарбазидом. Apa. 02.25.05.

27. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Фенолы. Фотометрическое определение с 4 – аминоантипирином. Apa.02.26.05.

28. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Цинк. Фотометрическое определение с дитизоном. Apa.02.27.05.

29. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Scurgeri de ape meteorice. Prelevarea şi analiza probelor. Apa. 02.28.05.

30. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Ионы аммония и аммиак титриметрическое определение. Apa. 02.29.05.

31. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului.Медь. Фотометрическое определение с применением диэтилдитиокарбамата натрия и хлороформа. Apa. 02.30.05.

32. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Сульфаты. Гравиметрическое определение. Apa. 02.31.05

33. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Determinarea amoniacului (NH_3) în apele naturale şi reziduale. Apa.02.32.05.

34. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Сульфиды. Титрометрическое определение. Apa.02.33.05.

35. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Determinarea turbidimetrică a sulfat ionilor. Apa.02.34.05.

36. Ghid pentru prelevarea probelor de apă. Apa.01.01.05.

37. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методы отбора, консервации и хранения проб. Apa.02.35.05.

38. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Математическая обработка результатов анализа. Apa.02.36.05.

39. Standard moldovean. SM SR ISO 5664:2007. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de amoniu. Metoda prin distilare şi titrare.

40. Standard moldovean. SM SR 7510:2007. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de sulfuri. Metoda iodometrică.

41. Standard moldovean. SM SR 7587:2007. Calitatea apei. Determinarea substanţelor extractibile cu solvenţi. Metoda gravimetrică.

42. Standard moldovean. SM SR 7877-1:2007. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de produse petroliere. Metoda gravimetrică.

43. Standard moldovean. SM SR 7877-2:2007. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de produse petroliere. Metoda spectrofotometrică.

44. Сравнительный анализ методик определения взвешенных веществ на бумажных фильтрах.

45. Standard moldovean. SM SR EN ISO 8467:2006. Calitatea apei. Determinarea indicelui de permanganat.

46. Standard moldovean. SM SR ISO 10523:2001. Calitatea apei. Determinarea pH-ului.

47. Standard moldovean. SM SR EN 25667-2:2007. Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare.

48. Standard moldovean. SM SR ISO 5667-10:2007. Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate.

49. Standard moldovean. SM SR ISO 7218:2002. Microbiologia alimentelor şi furajelor. Reguli generale pentru examenele microbiologice.

50. Standard moldovean. SM SR ISO 8288:2006. Calitatea apei. Determinarea conţinutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu şi plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără.

51. Standard moldovean. SM STAS 6953:2007. Ape de suprafaţă şi ape uzate. Determinarea conţinutului de materii în suspensie, a pierderii la calcinare şi a reziduului de calcinare.

52. Standard moldovean. SM STAS 8601:2007. Ape de suprafaţă şi ape uzate. Determinarea sulfaţilor.

53. Standard moldovean. SM STAS 8619/3:2002. pH-metrie. Determinarea electrometrică a pH-ului soluţiilor apoase.

54. Standard moldovean. SM STAS 8663:2007. Ape de suprafaţă şi ape uzate. Determinarea clorurilor.

55. Standard moldovean. SM STAS 9187:2007. Ape de suprafaţă, ape subterane şi ape uzate. Determinarea reziduului.

56. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Бихроматный метод определения – ХПК. (Арбитражный метод). Apa.a 02.02.01.

57. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения аммиака с реактивом Несслера. Apa. 02.03.01.

58. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения нитритов с сульфаниловой кислотой и альфа – нафталином. Apa. 02.04.01.

59. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения нитратов с салицилатом натрия. Apa. 02.05.01.

60. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика йодометрического определения растворенного кислорода. Apa. 02.06.01.

61. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика электрометрического определения концентрации ионов водорода. Apa. 02.07.01.

62. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения взвешенных веществ фильтрованием через беззольный бумажный фильтр. Apa. 02.08.01.

63. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения сухого остатка. Apa. 02.09.01.

64. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения содержания нефтепродуктов в сточных водах инфракрасной спектрофотометрией. Apa. 02.11.01.

65. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения жиров и мыла. Apa. 02.12.01.

66. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения тензидов анионоактивных с метиловым синим. Apa. 02.13.01.

67. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика аргентометрического определения хлоридов. Apa. 02.14.01.

68. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения сульфатов в сточной воде. Apa. 02.15.01.

69. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика комплексонометрического определения общей жесткости. Apa. 02.16.01.

70. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения растворенных ортофосфатов. Apa. 02.18.01.

71. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения общего содержания фосфата – «общего фосфора». Apa. 02.19.01.

72. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой. Apa. 02.20.01.

73. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия. Apa. 02.21.01.

74. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения никеля с диметилглиоксимом. Apa. 02.22.01.

75. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения хрома с дифенилкарбазидом. Apa. 02.25.01.

76. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика фотометрического определения цинка с дитизоном. Apa. 02.27.01.

77. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определение общей щелочности. Apa. 02.28.01.

78. Normativ în ecologie al Republicii Moldova. Sistemul protecţia mediului. Методика определения остаточного активного хлора в сточной воде. Apa. 02.29.01.

79. Международный стандарт ISO 5815-83 (E). Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде после *n*-дней (БПК*n*). Метод разбавления и посева.

80. Межгосударственный стандарт. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. ГОСТ 27384-2002.

81. Scrisoarea nr. 01-07/485 din 24.03.2009 şi ordinul nr. 61 din 03.11.2006 al Ministerului Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova „Cu privire la aprobarea Regulamentului de activitate a Centrului Investigaţii Ecologice”.

82. Sergiu Manescu, Manole Cucu, Mona Ligia Diaconescu, „Chimia sanitară a mediului”. Editura medicală.



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА БПК 5 APA .02.01.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА.02.01.05
БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА – $БПК_5$

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять концентрацию органических веществ, окисляющихся в аэробных условиях, присутствующих в поверхностных и сточных водах.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Биохимическим потреблением кислорода называют количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в l л сточной воды органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. Биохимическое потребление кислорода не включает расхода кислорода на нитрификацию. Определение надо проводить в стандартизированных условиях, и тогда полученный результат принимают как суммарное содержание биохимически окисляющихся органических примесей в воде.

Содержание кислорода в анализируемой первоначальной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Эти условия будут соблюдены, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой будет насыщена перед началом определения кислородом воздуха и, если во время инкубационного периода произойдёт снижение концентрации кислорода на 2 мг/л и более, но так, чтобы остающаяся концентрация кислорода спустя пять дней составляла не менее 3 мг/л.

При анализе проб, обрабатываемых без разбавления, ограничение минимального потребления кислорода 2 мг/л неприемлемо, так как пробы с $БПК_5$ ниже 2 мг/л будут иметь и более низкое потребление. Второе условие, касающееся остаточной концентрации кислорода после пяти дней инкубации (не менее 3 мг/л), должно быть соблюдено.

Проба должна быть в начале опыта насыщена кислородом (приблизительно 6,8 мг/л при 20^0C). Приведённые условия обеспечивают для неразбавленных проб величину определяемого $БПК_5$ от 0 до 6 мг/л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа.М: Химия, 1974.
2. Ю.Ю. Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. М: Химия, 1974..t
3. Унифицированные методы исследования качества вод.. ч. l, т. l, М. 1987, с. 173
4. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с. 82

4 . МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ.

Определяемая величина $БПК_5$ зависит от процессов, которые протекают в пробе в период между её отбором и обработкой. Чем продолжительнее это время, тем больше отклонение найденного значения от истинной величины биохимического потребления кислорода в момент взятия пробы. Поэтому взятую пробу необходимо обрабатывать тотчас же.

Всю предварительную подготовку пробы проводят на месте отбора. В лаборатории нужно подготовленную пробу перемешать перед определением. Таким образом избегают ошибки, которая может возникнуть вследствие изменения физических свойств грубодисперсных примесей.

В водах, содержащих токсичные вещества в такой концентрации, что их действие проявляется и после разбавления пробы, правильную величину $БПК_5$ определить невозможно. В таких случаях выбор условий определения решается индивидуально в соответствии с предварительной обработкой пробы в зависимости от вида присутствующих токсичных веществ.

Сточные воды, настолько кислые или щелочные, что реакция смеси пробы с разбавляющей водой лежит выше или ниже области pH 6-8, должны быть предварительно нейтрализованы. Нейтрализация кислых вод производится 1 н раствором едкого натра, щелочных вод - 0,1 н раствором серной кислоты.

Воды, содержащие "активный хлор", перед определением должны быть обработаны сульфитом натрия. Количество раствора сульфита натрия, необходимое для восстановления хлора, определяют титрованием. К 100 мл пробы прибавляют 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 50), 10 мл раствора йодида калия (10%-ный) и титруют 0,25 н раствором сульфита натрия с применением раствора крахмала в качестве индикатора (раствор сульфита натрия приготовляют растворением 0,16 г безводного $Na_2S0з$ в 100 мл дистиллированной воды непосредственно перед применением, т.к. раствор неустойчив).

Если проба содержит нитриты, их разрушают введением сульфаминовой кислоты или азида натрия.

5. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Кислородные склянки с кососрезанной притертой пробкой емкостью 250 - 300 мл, применяемые для арбитражных определений; калиброванные с точностью до 0,1 мл.

Термостат, установленный на 20°С, с доступным отклонением ± 1^0С.

Устройство для аэрации с распределением воздуха через несколько трубок, которые могут быть снабжены стеклянными фильтруюшими пластинками. Воздух пропускают через ватный фильтр и стеклянную фильтрующую пластину.

Термометр от - 20°С до + 20°С ± 1^0С .

Весы лабораторные ВЛР - 200, 4-го класса точности.

Микробюретка на 5 мл.

Мерные колбы на 100 мл, 1000 мл.

Мерные пипетки на 2 мл, 5 мл, 10 мл.

Колба Эрленмейера на 250 мл.

Реактивы те же, что и для определения кислорода.

Состав разбавляющей воды:

Фосфатный буферный раствор, pH 7,2. Растворяют: 8,5 г KH_2PO_4; 21,75 г K_2HPO_4; 33,4 г

Na_2HPO_4 x $7H_2O$ и 1,7 NH_4C1 в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Сульфат магния: растворяют 22,5 г $MgSO_4$ x $7H_2O$ в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Хлорид кальция: 27,5 г $CaC1_2$ безводного растворяют в воде и доводят объем до 1 л.

Хлорид железа: 0,25 г FeClз x $6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Аллилтиомочевина - 0,05% растворяют 0,5 г на 1 л дистиллированной воды.

РАЗБАВЛЯЮЩАЯ ВОДА

Для разбавления пробы применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду, которая содержит минеральные питательные вещества, обеспечивающие нормальное протекание аэробных биохимических процессов.

Разбавляющую воду приготавливают из дистиллированной воды с t = 20°С, насыщенной кислородом воздуха. К 1 л дистиллированной воды прибавляют: 1 мл фосфатного буферного раствора, 1 мл раствора хлорида кальция, 1 мл хлорида железа и 0,1 мл аллилтиомочевины. Разбавляющую воду готовят в день проведения анализа.

Чистоту разбавляющей воды проверяют холостым опытом. Четыре кислородные склянки наполняют разбавляющей водой, в двух определяют кислород в день исследуемой пробы - «нулевой день», а в остальных двух, которые помещают в термостат вместе с анализируемой пробой, определяют кислород на 5-й день.

Разница средней концентрации кислорода в нулевой пробе и на пятый день не должна превышать 0,5 мг кислорода в 1 л. Из результата определения $БПК_5$ проб, разбавленных водой, величину холостого опыта вычитают.

6. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПРОБЫ ВОДЫ

Определение в первоначальной пробе

Пробу отбирают с учетом равномерного отбора нерастворенных веществ. В лаборатории перед началом определения всю пробу надо перемешать.

Определение после отстаиванием

Пробу на месте отбора наливают в цилиндр и оставляют для отстаивания в течение определенного времени. Сифоном отбирают в бутыль для отбора проб верхние 3/4 прозрачного слоя жидкости над осадком. Конец сифона в цилиндре должен быть непрерывно погружен приблизительно на 3 см ниже поверхности жидкости.

Определение после фильтрования

Пробу на месте отбора фильтруют через бумажный фильтр в бутыль. Первую часть фильтрата отбрасывают.

Приготовление неразбавленной пробы

При обработке пробы воды с предполагаемым биохимическим потреблением кислорода в пределах от 0 до 6 мг/л, наливают в сосуд (колба-емкостью 2 л) около 1-1,5 л пробы. Проба должна иметь t = 20°C и должна быть насыщена кислородом воздуха.

Приготовление разбавленной пробы

Пробу отбирают пипеткой или мерным цилиндром. Наименьший отобранный пипеткой объем составляет 10 мл, цилиндром отмеряют не менее 50мл. Если для анализа требуется меньшее количество пробы, производят постепенное разбавление разбавляющей водой. Объем пробы для анализа берут в соответствии с предполагаемой величиной $БПК_5$. Пробу приготавливают в одном из разбавлений (см. таблицу). Отбирают часть перемешанной пробы и наливают в сосуд, прибавляют соответствующее количество разбавляющей воды.

ТАБЛИЦА

Рекомендуемое разбавление проб исследуемой воды при определении $БПК_5$ и округление результатов

Разбавление R	Объем пробы в 1 л смеси, мл	Диапазон определяемого БПК5, мг/л	Округление, мг/л
1	Неразбавленная проба	0- 6	0,1
0,5	500	4-12	0,2
0,2	200	1 0- 3 О	0,5
0,1	100	20-60	1
0,05	50	40-120	2
0,02	20[1/]	100-300	5
0,01	10[1/]	200-600	10
0,005	5[2/]	400-1200	20
0,002	2[2/]	1000-3000	50
0,001	1[2/]	2000-6000	100

1/ При отмеривании цилиндром следует провести добавочное разбавление
2/ При отмеривании пипеткой следует провести добавочное разбавление

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пробу, приготовленную одним из предыдущих способов, наливают в три кислородные склянки. Предварительно каждую кислородную склянку ополаскивают приблизительно 30 мл пробы или смеси. Затем наполняют склянку до самого края так, чтобы не было пузырьков воздуха. Если проба или смесь содержит грубодисперсные примеси, содержимое сосуда перемешивают перед каждым переливанием легким вращательным движением. Наполненную кислородную склянку закрывают пробкой так, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха.

В одной из трех кислородных склянок тотчас же определяют кислород. Время между разбавлением пробы или ее аэрацией и фиксированием кислорода при определениии концентрации его в день отбора пробы не должно быть более 15 минут.

Оставшиеся две кислородные склянки помещают в термостат в мелкие чашки, наполненные дистиллированной водой. Кислородные склянки помещают пробками вниз с погруженными горлами в воду, которая образует водяной затвор. Дистиллированную воду в чашках обновляют при каждом определении. Кислородные склянки хранят при температуре 20^0 С в полной темноте в течение пяти дней. По истечении этого времени в обеих кислородных склянках определяют концентрацию раство-

ренного кислорода.

Определение кислорода в "нулевой" и пятый день производят методом, описанным в методике определения кислорода .

8. Р А С Ч Е Т

БПК сточной воды рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a_1 - b_1) - (a_2 - b_2)}{V} \times 1000,$$

где:

a_1 - концентрация кислорода в подготовленной для определения пробе в начале инкубации (в нулевой день), мг/л;

a_2 - концентрация кислорода в разбавленной воде в начале инкубации , мг/л;

b_1 - концентрация кислорода в пробе в конце инкубации, мг/л;

b_2 - концентрация кислорода в разбавляющей воде в конце инкубации, мг/л;

V — объем сточной воды, содержащийся в 1 л пробы после всех разбавлений, мл.

9. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации от 0,5 до 2,0 мг/л – 50%;

свыше 2,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ХПК
БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ (АРБИТРАЖНЫЙ МЕТОД)

APA .02.02.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА.а.02.02.05
ХПК

БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ (АРБИТРАЖНЫЙ МЕТОД)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод предназначен для оценки загрязнения поверхностных и сточных вод органическими веществами.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Бихромат окисляет при кипячении в сернокислой среде большинство органических веществ и некоторые минеральные вещества, присутствующие в воде. Для повышения полноты окисления органических веществ прибавляют в качестве катализатора сульфат серебра. Для исключения влияния хлоридов прибавляют сульфат ртути (II). Избыток бихромата определяют титрованием.

«Общая окисляемость» представляет собой кислородный эквивалент всех органических и минеральных (кроме хлоридов) веществ, окисляющихся в условиях определения.

«Окисляемость с поправкой» представляет собой кислородный эквивалент окисляющихся органических веществ и является характеристикой их содержания. Эту величину находят вычитанием из величины общей окисляемости кислородных эквивалентов нитритов, сульфитов, сульфидов, железа (II) и др., присутствующих в пробе.

3.МЕТОДИЧЕСКАЯ И НОРМАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1, т.2, М.: 1987, с.697.
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с.74.

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающие влияния хлоридов при концентрации ниже 1 г/л устраняют способом, описанным в ходе определения. Если концентрация хлоридов больше 1г/л, следует прибавить сульфат ртути (II) в количестве, превышающем в 15 раз содержание хлоридов. Одновременно вводят 5 мл концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути (II).

Мешающие влияния сульфидов можно устранить, прибавив бихромат и небольшое количество серной кислоты к пробе перед определением и оставив смесь на несколько минут в холодном месте.

Мешают определению нитриты (часто присутствующие в сточных водах, прошедших биохимическую очистку). Для устранения вводят в колбу по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2^-.

5. АППАРАТУРА

Колбы круглодонные со шлифами для кипячения (ёмкость 250 мл) с пришлифованным холодильником.

Микробюретка на 5 мл.

Конические колбы на 250 мл.

Мерные пипетки на 5мл, 10 мл.

Мерная колба на 100 мл.

Электрическая песчаная баня

Термометр лабораторный t=170ºС ±1ºС.

Секундомер.

6. РЕАКТИВЫ

Бихромат калия, 0,25 н, основной раствор.

Растворяют 12,258 г $K_2Cr_2O_7$ ч.д.а., высушенного в течение 2 ч при 105ºС, в дистиллированой воде и разбавляют при 200ºС до 1 л.

Серная кислота, ч.д.а. концентрированная.

Сульфат ртути (II), ч.д.а.

Сульфат серебра, ч.д.а.

Соль Мора (сульфат железа (II) и аммония), 0,25 н раствор.

Растворяют 98 г $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и, после охлаждения, разбавляют до 1 л дистиллированной водой. Титр раствора должен устанавливаться для каждой серии определения следующим образом: Разбавляют 25 мл 0,25 н раствора бихромата 250 мл дистиллированной воды, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения титруют раствором соли Мора при добавлении двух-трех капель раствора

ферроина или пяти капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.

Ферроин, индикатор.

Растворяют 1,485 г моногидрата 1,10-фенантролина и 0,695 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят до100 мл.

N-фенилантраниловая кислота, индикатор.

Растворяют 0,25 г реактива в 12 мл 0,1 н раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Сильно загрязнённые воды разбавляют так, чтобы расход бихромата составлял не более 50% от приготовленного его количества. Пробы перед разбавлением перемешивают.

20 мл пробы или меньший её обьём, доведенный дистиллированной водой до 20 мл, помещают в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляют 0,4 г сульфата двухвалентной ртути, 0,4 г сульфата серебра, 10 мл 0,25 н раствора бихромата и стеклянные шарики или кусочки пемзы. Смесь перемешивают и осторожно приливают 30 мл концентрированной серной кислоты. После присоединения обратного холодильника смесь равномерно кипятят 2 ч. После охлаждения отсоединяют холодильник, прибавляют в колбу 100 мл дистиллированной воды и смесь вновь охлаждают. Избыток непрореагировавшего бихромата титруют титрованным раствором соли Мора до изменения окраски индикатора.

Таким же образом проводят холостой опыт с 20 мл дистиллированной воды.

8.РАСЧЁТ

Окисляемость бихроматную (X) в мг O_2/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a-b) \times K \times 8 \times 0{,}25 \times 1000}{V},$$

где:

a - количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на холостой опыт, в мл;

b – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на титрование пробы, в мл;

К – поправка для приведения концентрации раствора соли Мора к точно - 0,25 н;

V – объём пробы взятой для определения, в мл.
8 – эквивалент кислорода;
1000 – перевод в мг/л;
0,25 – нормальность соли Мора.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	100-200	200-500	500-1000	1000-2000
Округление в мг/л	5	10	20	50

9. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:
при концентрации от 0,5 до 2,0 мг/л – 50%;
свыше 2,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschii

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

ХПК
БИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ

APA .02.02.05.

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

APA b 02.02.05
ХПК

БИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет дать количественную оценку всем присутствующим в поверхностных и сточных водах загрязняющим органическим веществам.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Значением химического поглощения кислорода (ХПК) называют количество кислорода (или окислителя в пересчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2, H_2O, P_2O_5, SOз, а азот превращается в аммонийную соль.

Органические вещества окисляются бихроматом калия в концентрированной серной кислоте. Бихромат при этом восстанавливается согласно уравнению:

$$Cr_20_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Окисление в этих условиях охватывает практически все органические вещества.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю. Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974

2. Ю. Ю. Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974

3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1, т. 1, М.: 1987, с. 697

4. Ю. Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с. 73.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

Метод предназначен для постоянных ежедневных анализов, проводимых для контроля работы очистных сооружений или состава воды в водоеме. Результаты определения обычно достаточно хорошо воспроизводимы.

Отличительная особенность метода - применение серной кислоты повышенной концентрации, что позволяет окислить 73 - 82 % органических окисляемых веществ 5-минутным кипячением.

5. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающее влияние хлоридов устраняют маскированием их сульфатом ртути (11) в количестве 22,2 мг на 1 мг Cl^-

Хлорид ионы тогда количественно окисляются до свободного хлора, и из полученного результата определения надо будет вычесть поправку: на 1 мг хлорид - ионов расходуется 0,23 мг кислорода.

Мешающее влияние сульфидов можно устранить, прибавив бихромат и небольшое количество серной кислоты к пробе перед определением, оставив смесь на несколько минут в холодном месте.

Мешают определению нитриты (часто присутствующие в сточных водах, прошедших биохимическую очистку). Для их устранения вводят в колбу по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2^-.

6. АППАРАТУРА

Песочная баня.
Термометр лабораторный, t = 0 - 105^0C ±1 ^{0}C.
Колбы Эрленмейера на 250 мл.
Пипетки мерные на 5 мл.
Цилиндр мерный на 50 мл.
Микробюретка на 5 мл.
Секундомер.

7. РЕАКТИВЫ

1. Бихромат калия, $K_2Cr_20_7$ - 0,25 н раствор.

Растворяют 12,258 г $K_2Cr_20_7$, высушенного при температуре 105^0C в течение 2 часов, и доводят объем дистиллированной водой в мерной колбе до 1 л. Если раствор готовят из фиксанала, то одну ампулу растворяю в 400 мл дистиллированной воды.

2. Серная кислота ч.д..а. , 98% - ная H_2SO_4.
3. Сульфат ртути (11) ч.д.а., $HgSO_4$.
4. Сульфат серебра ч.д..а., Ag_2SO_4.
5. N - фенилантраниловая кислота, 0,25 г растворяют в 12 мл 0,1 н раствора едкого натра и разбавляют водой до 250 мл.
6. Соль Мора , $Fe(NH_4)_2(S0_4)_2 \times 6(H_2O)$.

В дистиллированной воде растворяют 98 г соли Мора, прибавляют 50 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают и доводят объем воды до 1 л в

мерной колбе.

При приготовлении раствора из фиксонала одну ампулу растворяют в 200 мл дистиллированной воды в мерной колбе, предварительно добавив 10 мл концентрированной серной кислоты. Раствор соли Мора неустойчив, поэтому его титр проверяют каждый раз перед началом анализов по точному 0,25 н раствору двухромовокислого калия. В коническую колбу на 250 мл наливают 10 мл 0,25 н раствора двухромовокислого калия, 100 мл дистиллированной воды, 30 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 2 мл концентрированной фосфорной кислоты, 3 - 4 капли индикатора N - фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора. Нормальность (н) и поправочный коэффициент (К) соли Мора находят по формуле:

$$К = \frac{10}{а},$$

где:

а - объем соли Мора, израсходованный на титрование, мл.

К - поправочный коэффициент раствора соли Мора.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В коническую колбу объемом 250 мл наливают 5 мл сточной воды, добавляют 0,4 г сульфата серебра, 2,5 мл 0,25 н раствора бихромата калия и, при перемешивании, наливают 30 мл концентрированной серной кислоты. Продолжают перемешивать, накрывают колбу стеклянной воронкой и кипятят на песочной бане 5 минут. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, опять охлаждают, приливают 2 мл концентрированной фосфорной кислоты, 7 - 8 капель индикатора и титруют 0,25 н раствором соли Мора до перехода окраски раствора в зеленый цвет.

Параллельно проводят холостой опыт с 5 мл дистиллированной воды.

9. РАСЧЕТ

Расчет значения ХПК в мг/л производится по формуле:

$$X = \frac{(а - в) \times К \times 0{,}25 \times 8 \times 1\,000}{V},$$

где:

а - объем соли Мора, израсходованный на титрование холостого опыта, мл;

в - объем соли Мора, израсходованнere на титрование исследуемой пробы, мл;

К-поправочный коэффициент раствора соли Мора;

V - объем пробы, взятой для исследования, мл;

8 - эквивалент кислорода;

1000 - перевод в мг/л.

Таблица 1.

РЕКОМЕНДУЕМОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ ПРОБ ИССЛЕДУЕМОЙ ВОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ $БПК_5$ И ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разбавление R	Обьем пробы в 1 л смеси в мл	Диапазон определяемого $БПК_5$ в мг/л	Округление в мг/л
1	Неразбаленная проба	0 – 6	0,1
0,5	500	4 – 12	0,2
0,2	200	10 – 20	0,5
0,1	100	20 – 60	1
0,05	50	40 – 120	2
0,02	20[1/]	100 – 300	5
0,01	10[1/]	200 – 600	10
0,005	5[2/]	400 – 1200	20
0,002	2[2/]	1000 – 3000	50
0,001	1[2/]	2000 - 6000	100

1/ При отмеривании цилиндром следует провести добавочное разбавление.

2/ При отмеривании пипеткой следует провести добавокное разбавление.

10. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:
при концентрации от 0,5 до 2,0 мг/л – 50%;
свыше 2,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

АММИАК
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

APA .02.03.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА.02.03.05
АММИАК

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию ионов аммония в стоках предприятий, имеющих гальванические цеха, в стоках, животноводческих предприятий, в ливневых и поверхностных водах. Превышение значения ПДК = 0,5 мг/л в поверхностных водах сказывается на биоценозе водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Аммиак реагирует в щелочной среде с йодомеркуратом калия, образуя осадок желто-коричневого цвета. При низкой концентрации аммиака получают коллоидный раствор пригодный для колориметрического определения. В связи с часто появляющимися помехами, особенно в поверхностных водах, метод может быть рекомендован для концентраций свыше 0,4 мг NH_4^+ в 1 л.

Можно определять фотометрически без разбавления концентрации от 0,05 до 4,0 мг NH_4^+ в 1 л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье .Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974
2. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974
3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. l,т.1,М.: 1987, с.126
4. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с.170

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии проводят определение аммиака с отгонкой. Определению мешают также компоненты, обуславливающие жесткость воды, железо, сульфиды, хлор, а также мутность. Мешающее влияние жесткости воды устраняют прибавлением раствора сегнетовой соли или комплексона III. Мутные растворы центрефугируют

или фильтруют с помощью стеклянной ваты, или бумажных фильтров. Большое количество железа, сульфидов и мутности удаляют с помощью сульфата цинка. К 100 мл пробы прибавляют 1 мл раствора сульфата цинка (100 г $ZnSO_4$ x $7H_2O$ ч.д..а. растворяют в бидистилляте, разбавляют объем до 1 л), смесь тщательно перемешивают. Затем pH смеси доводят до 10,5 добавлением 25%-ного раствора едкого калия или едкого натрия.

Проверяют pH стеклянным электродом. После взбалтывания и образования хлопьев, осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием через стеклянный фильтр. Увеличение объема жидкости необходимо учитывать при расчете. Мешающее влияние хлора устраняют добавлением раствора тиосульфата или арсенита натрия (растворяют в бидистилляте 3,5 г $Na_2S_20з$ x $5H_2O$ ч.д.а. или 1,0 г $Na_2AsOз$ и доводят объем до 1 л.). Для удаления 0,5 мг хлора достаточно прибавить 1мл одного из указанных растворов. В присутствии нелетучих органических соединений, например, гуминовых веществ, определение ионов аммония проводят после дистилляции.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр, λ = 400 - 425 нм.
Кюветы с толщиной 10-50 мм или набор цилиндров Несслера емкостью 50 мл.
Мерные колбы на 50 мл.
Мерные пипетки на 1 мл; 5мл; 10мл; 20мл.
Мерные цилиндры на 50 мл.
Секундомер.
Весы лабораторные ВЛР-200, допустимая ошибка взвешивания ± 0,01 мг.

6. РЕАКТИВЫ

1. Бидистиллят безаммиачный: устраняют следы аммиака в бидистилпяте фильтрованием через катионит в H+ форме.
2. Реактив Несслера.
3. Тартрат натрия и калия (сегнетова соль), 50%-ный раствор. Растворяют 50 г $KNaC_4H_4O_6$ x $4H_2O$ ч.д.а. в бидистилляте, разбавляют до 100 мл бидистиллятом и прибавляют 0,2-0,5 мл реактива Несслера; раствор можно применять после осветления.
4. Комплексон III, 50%-ный раствор: растворяют 10 г NaOH ч.д.а. в 60 мл бидистиллята и в полученном растворе растворяют 50 г комплексона III. Смесь доводят бидистиллятом до 100 мл.
5. Едкий натрий ч.д.а. 15%-ный раствор в бидистилляте.
6. Хлорид аммония, стандартный раствор.

Раствор 1. Растворяют 0,2965 г NH_4CI ч.д.а. в бидистилляте и разбавляют до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,100 мг NH_4^+. Раствор должен быть свежеприго-

товленным.

Раствор 2. Доводят 50,0 мл раствора 1 бидистиллятом до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,005 мл NH_4^+ . Раствор должен быть свежеприготовленным. Реактивы не должны содержать аммиак, что контролируется холостым опытом.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В мерные колбы емкостью 50 мл или цилиндры Несслера с меткой на 50 мл последовательно прибавляют: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 мл рабочего стандартного раствора 2 и объем доводят бидистиллятом до 50 мл.. Полученные растворы с концентрациями: 0,0; 0,05; 0,1; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0.. .4,0 мг NH_4^+ в 1л обрабатывают описанным ниже способом и строят график зависимости оптической плотности от содержания аммиака; вводят поправку на холостой опыт. При сравнении цилиндров Несслера, приготавливают шкалу только до концентрации 2 мг NH_4^+ в 1 л.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 50 мл первоначальной пробы или к 50 мл осветленной пробы или меньшему ее объему, доведенному до 50 мл бидистиллятом, прибавляют одну-две капли раствора комплексона III или сегнетовой соли, тщательно перемешивают, при анализе очень жестких вод нужно прибавить 0,5 -1 мл раствора сегнетовой соли или 1 мл комплексона III . Затем прибавляют 1 мл реактива Несслера и снова перемешивают. По истечении 10 мин колориметрируют или сравнивают с серией стандартов, приготовленных в цилиндрах Несслера. Окраска смеси не изменяется в течение 30 мин. Из величины оптической плотности вычисляют оптическую плотность холостого опыта. Если необходимо, вычитают оптическую плотность пробы, к которой вместо реактива Несслера прибавляют 1 мл 15%-ного раствора едкого натра и по калибровочному графику находят содержание аммиака.

9. РАСЧЕТ

Содержание NH_4^+ в мг/л (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 50}{V},$$

где:

с - найденная концентрация NH_4^+ в мг/л;

50 - объем пробы, в мл;
V - объем пробы, взятой для анализа, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон				
в мг/л	0,05-2,00	2,0-5,0	5,0-10,0	10,0-20,0
Округление				
в мг/л	0,05	0,01	0,2	0,5

10. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:
при концентрации от 0,1 до 1,0 мг/л – 50%;
свыше 1,0 до 10,0 мг/л – 25%;
свыше 10,0 мг/л – 10%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

НИТРИТЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АЛЬФА-НАФТИЛАМИНОМ (РЕАКТИВОМ ГРИССА)

APA .02.04.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.04.05
НИТРИТЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АЛЬФА-НАФТИЛАМИНОМ (РЕАКТИВОМ ГРИССА)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию одного из важнейших показателей качества поверхностных и сточных вод-нитрит-иона. Превышение значения ПДК = 0,08 мг/л в поверхностных водах оказывает пагубное воздействие на биоценоз водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на диазотировании сульфаниловой кислоты присутствующими в пробе нитритами и реакции полученной соли с альфа-нафтиламином с образованием красно-фиолетового азокрасителя. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды.

Без разбавления пробы можно определить визуально от 0,002 до 0,025 мг NO_2^- в 1 л, фотометрически (в зависимости от применяемого фотометра) от 0,001 до 0,6 мг/л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.189.

2. Ю.Ю.Лурье. Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974.

3. Унифицированные методы исследования качеств вод.ч.1,т.1, М. 1987.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают взвешенные вещества и мутность воды. Поэтому перед анализом пробу необходимо профильтровать. Если мутность фильтрованием не устраняется и сильно загрязненные воды содержат коллоидные вещества, необходимо пробу осветлить коагулированием гидроокисью алюминия. Для этого к 100 мл пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1 мл 12,5% раствора сульфата алюминия и калия $KAl(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и раствор аммиака до получения pH

10.

После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через сухой плотный фильтр (синяя лента). Для определения берут часть фильтрата. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители, которые мешают определению. Определению мешает также окраска воды. Слабое окрашивание и незначительная мутность питьевых и поверхностных вод при определении оптической плотности компенсируются холостым раствором, в который прибавляют только раствор сульфаниловой кислоты.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр, длина волны $\lambda = 520$ нм.

Кювета толщиной слоя 10-50 мм или набор цилиндров Несслера емкостью 50 мл.

Весы лабораторные ВЛР - 200, погрешность измерения $\pm$ 0,01 мг.

Мерные колбы на 50 мл.

Мерные пипетки на 1 мл; 2 мл; 5 мл; 10 мл.

6. РЕАКТИВЫ

1. Сульфаниловая кислота.,0,6% раствор.

Растворяют 6 г сульфаниловой кислоты ч.д.а. в 750 мл горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 мл горячей дистиллированной воды.

2. Альфа-нафтиламин 0,6% раствор.

Растворяют 1,2 г альфа-нафтиламина ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 мл. При образовании мутности раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется два-три месяца. Вместо альфа-нафтиламина может быть использован нафтилэтилендиамин.

3. Нитрит натрия, стандартный раствор.

Растворяют 0,1497 г $NaNO_2$ ч.д.а, высушенного при 105^0С, в дистиллированной воде, и доводят объем воды до 1 л. Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа и сохраняют в холодном месте, он устойчив в течение месяца. В 1 мл этого раствора содержится 0,100 мг NO_2^-.

Рабочий раствор 1.

Разбавляют 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор применяют только свежеприготовленный. В 1 мл этого раствора содержится 0,010 мг NO_2^-.

Рабочий раствор 2.

Разбавляют 50 мл рабочего раствора 1 дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. В 1 мл раствора содержится 0,0005 мг NO_2^-

4. Реактив Грисса.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

Для построения калибровочной кривой берут серию из шести или восьми стандартных растворов (в соответствии с применяемым прибором) с концентрацией нитрит-ионов в пределах от 0 до 0,60 мг/л.

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации нитрит-ионов.

8. ШКАЛА СТАНДАРТОВ

При визуальном определении одновременно с пробой приготавливают серию стандартных растворов в цилиндрах Несслера. В цилиндр емкостью 50 мл отмеряют пипеткой 0,00; 0,20; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл стандартного рабочего раствора 2 и объемы доводят дистиллированной водой до 50 мл. Далее поступают так же, как при анализе пробы.

Серия стандартных растворов соответствует концентрациям 0,000; 0,002; 0,005; 0,010; 0,0015; 0,020; и 0,025 мг NO_2^- в литре.

9. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения берут 5 мл или меньшее количество профильтрованной пробы и доводят объем до 50 мл дистиллированной водой.

Прибавляют 1 мл раствора сульфаниловой кислоты или 0,3 г реактива Грисса. Смесь тщательно перемешивают и дают постоять.Одновременно проводят холостой опыт с 50 мл дистиллированной воды.

При использовании сульфаниловой кислоты, после пятиминутного стояния, прибавляют 1 мл раствора альфа-нафтиламина или нафтилэтилендиамина и смесь снова перемешивают.

Пробу фотометрируют или сравнивают с серией стандартов, приготовленных в цилиндрах Несслера. Из полученных результатов вычитают величину оптической плотности холостого опыта.

Через 40 минут после прибавления раствора альфа-нафтиламина или реактива Грисса по калибровочной кривой находят содержание нитритов.

10. РАСЧЕТ

Содержание нитритов в мг/л вычисляют по формулам:

$$X = \frac{C \times 50}{V};$$

где:

C - концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой или по шкале стандартов, в мг/л;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл;

50 - объем, до которого разбавлена проба, в мл.

11. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации от 0,05 до 1,0 мг/л – 50%;

свыше 1,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

НИТРАТЫ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ

APA .02.05.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.02.05
НИТРАТЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию одного из важнейших показателей качества поверхностных и сточных вод нитрат-иона. Превышение значения ПДК = 40 мг/л сказывается на биоциноозе водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение нитратов основано на реакции нитратов с салицилатом натрия с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет.

В среде серной кислоты устраняются мешающее влияния неустойчивых органических веществ, которые содержатся в сточной воде.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа. М: Химия, 1974

2. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промшленных сточных вод.М: Химия, 1984 с. 166

4. МЕШАЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ

Определению мешают ионы аммония, так как они увеличивают интенсивность окраски. Для их устранения к пробе воды перед фильтрованием через катионит прибавляют небольшое количество гидроксида натрия. Ионы железа и другие мешающие катионы устраняют, обрабатывая воду катионитом. Иодиды и бромиды мешают определению, ослабляя окраску. Их содержание в обработанной воде не должно превышать 0,01 мг.

Мешают определению окрашенные органические вещества. Их можно предварительно удалить обработкой пробы суспензией гидроокиси алюминия.

Не мешают анализу содержащиеся в пробе воды хлориды в количестве до 50 мг, суль- фаты в количестве до 25 мг, фториды в количестве до 25 мг, фосфаты в количестве до 25 мг, бораты в количестве до 1 мг BO_2^-.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр $\lambda = 410$ нм.
Кюветы с толщиной слоя 1 - 5 см.
Колонка с катионитом в Н+ - форме. Колонка представляет собой трубку с диаметром 2 см, в нижней части снабженную фильтровальной пластинкой и краном. Трубку наполняют катионитом в Н+ - форме с крупностью зерен от 0,5 до 1,0 мм. Колонку загружают на 10 см.
Водяная баня.
Термометр лабораторный $t = 0 - 105^0$ С $\pm 1^0$ С.
Мерные колбы на 50 мл.
Мерные пипетки на 2 мл, 5 мл, 20 мл.
Фарфоровые чашки для выпаривания на 50 мл.

6. РЕАКТИВЫ

1. Салицилат натрия, 1 % - ый раствор, свежеприготовленный.
2. Едкий натрий, 30% - ый раствор: растворяют 30 г NaOH ч. д. а. в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.
3. Соляная кислота, приблизительно 5% - ый раствор.
4. Серная кислота, H_2SO_4 конц.
5. Гидроокись алюминия, суспензия. Растворяют 125 г алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов в 1 л воды, нагревают раствор до 60^0 С и медленно, при непрерывном переме- шивании прибавляют 55 мл концентрированного раствора аммиака. Дают смеси постоять около часа и промывают осадок гидроокиси алюминия многократнои декантациеи дистиллированнои водой до удаления хлоридов, нитратов, нитритов и аммиака.
6. Нитрат калия, стандартный раствор. Основной раствор: растворяют 0,1631 г KNOз Ч.Д.а., предварительно высушенного при температуре 105^0 С до постоянного веса в дистиллированой воде и доводят объем до 1 л. 1 мл раствора содержит 0,1 мг NO_3^-. Разбавляют 20 мл основного раствора до 200 мл дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,01 мгNO_3^-.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В колбы помещают: 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл рабочего раствора, что соответствует содержанию нитрат - ионов 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/л, доводят объем дистиллированной водой до 50 мл и обрабатывают, как указано в ходе определения. Измеряют оптическую плотность, вычитая поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Если анализируемая вода содержит окрашенные органические вещества, отбирают 150 мл пробы, прибавляют 3 мл суспензии алюминия, тщательно перемешивают, оставляют на несколько минут и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата.

К 20 мл фильтрата, содержащему не более 10 мг/л нитрат-иона, прибавляют 2,0 мл раствора салицилата натрия. Если предполагаемая концентрация раствора выше 10 мг/л, его разбавляют, ниже упаривают. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, к горячему сухому остатку прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы он весь был смочен, и оставляют стоять в течение 2 - 3 минут на водяной бане. После охлаждения прибавляют 15 мл дистиллированной воды и 15 мл раствора едкого натра, раствор перемешивают, переливают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят дистиллиро- ванной водой до метки. Возникающая окраска устойчива в течение нескольких часов. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 410$ нм (фиолетовый светофильтр), вводят поправку на холостой опыт и по калибровочной кривой находят содержание нитрат - ионов.

9. РАСЧЕТ

Содержание нитрат - ионов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 50}{V},$$

где:

C - концентрация нитратов, найденная по калибровочной кривой, мг/л;

50 - объем, до которого доведена проба перед измерением;

V - объем пробы, взятой для определения, мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	1,10 - 1,00	1,0 - 2,0	2,0 - 5,0	5,0 - 10,0
Округление в мг/л	0,05	0,1	0,2	0,5

10. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации от 0,1 до 3,0 мг/л – 50%;
свыше 3,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratoruluи Gh. Copacinschi
Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova





R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

APA .02.06.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-06-05
РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет контролировать жизненно-важный показатель поверхностных вод. В случаях, когда концентрация растворенного в воде кислорода ниже 4 мг/л, возникает опасность гибели рыбы.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение растворенного в воде кислорода основано на реакции растворенного кислорода с гидроокисью марганца и на иодометрическом определении образовавшихся, высших по степени окисления, соединений марганца. Определение содержания растворенного кислорода в сточных водах имеет значение и для оценки их коррозионных свойств.Кроме того, определение растворенного кислорода является частью хода анализа при определении биохимического потребления кислорода (БПК) в сточной водой.

Описываемый ниже классический иодометрический метод определения растворенного кислорода по Винклеру дает возможность определить кислород при содержании его не ниже 0,2 - 0,3 мг/л.

Предварительное фильтрование в данном случае недопустимо, пробу для определения растворенного кислорода отбирают отдельно в специальный сосуд и присутствующие в пробе взвешенные вещества отделяют отстаиванием. Они могут помешать определению, адсорбируя иод на своей поверхности или химически с ним взаимодействуя. Пробу наливают на дно сосуда с помощью резиновой трубки, пропуская некоторое время ток воды после наполнения сосуда, и вынув резиновую трубку, закрывают сосуд пробкой так, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Кислород немедленн фиксируют после отбора пробы, добавляя раствор сернокислого марганца, опуская пипетку до дна сосуда, и щелочной раствор иодида, слегка погружая пипетку в раствор. После этого сосуд закрывают, тщательно перемешивают и отправляют в лабораторию в темной упаковке.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. .1,т.1, М.: 1987 с.396
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.176

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

При определении кислорода мешающие влияния оказывают любые изменения концентрации кислорода в пробе в период между отбором и фиксацией, а также изменения состава осадка гидроокисей марганца в период с момента их образования до определения титрованием. Для устранения мешающего влияния различных восстановителей предлагается следующий способ.

Наполняют склянку для определения кислорода анализируемой водой так, чтобы вода перетекала через ее горло, затем пипетками вводят внутрь склянки на каждые 100 мл ее содержимого по 0,5 мл разбавленной (1 :4) серной кислоты и по 0,5 мл раствора гипохлорита натрия. Склянку закрывают пробкой так, чтобы не было пузырьков воздуха и оставляют ее на 30 минут в темном месте. Затем приливают по 1 мл роданида калия на каждые 100 мл содержимого склянки для того, чтобы устранить избыток гипохлорида натрия. Смесь перемешивают в закрытой склянке и дают постоять еще 10 минут.

Мешающие влияние железа (П) и железа (ПІ) могут быть устранены добавлением фосфорной кислоты. В этом случае гидроокись марганца растворяют не в серной или в соляной кислоте, а в 25%-ной фосфорной кислоте, вводя ее 5 мл (вариант А) или 10 мл (вариант Б). Для устранения мешающего влияния нитритов можно использовать раствор едкого калия с азидом натрия или сульфаминовую кислоту, или мочевину. В этом случае осаждение гидроокиси марганца (П) проводят 70%-ным раствором едкого калия, осадок растворяют в кислоте, добавляют 0,15 мл 40%-ого раствора сульфаминовой кислоты или мочевины и, после добавления иодида калия, продолжают, как указано в ходе определения.

5. АППАРАТУР А, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

1. Кислородные склянки с кососрезанной притертой пробкой, калиброванные с точностью до 0,1 мл. Проверка емкости или калибровка проводится взвешиванием. Емкость кислородной склянки определяют по разности массы пустой склянки с пробкой и массой склянки, наполненной дистиллированной водой при 20^0С и закрытой пробкой. Перед взвешиванием необходимо тщательно высушивать склянку, в особенности ее горло.
2. Бутылки для отбора проб емкостью 1 л, снабженные притертыми пробками.
3. Насадка для отбора проб.
4. Пипетки для прибавления фиксирующих растворов.
5. Сифон.
6. Сульфат марганца (П) .
7. Едкий калий.
8. Серная кислота концентрированная.
9. Тиосульфат натрия.
10. Бихромат калия.
11. Крахмал.
12. Вода дистиллированная.
13. Воронки стеклянные.

14. Бумага фильтровальная лабораторная.

15. Весы лабораторные ВЛР - 200, с пределом взвешивания до 200 г с точностью взвешивания ± 0,01 мг.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1. Сульфат марганца (П) раствор. Растворяют 400 г $MnSO_4$ x $2H_2O$ или 480 г $MnSO_4$ x 4 H_2O или 364 г $MnSO_4$ x H_2O в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Фильтруют через бумажный фильтр.

2. Едкий калий с азидом натрия, раствор. Растворяют 700 г КОН в 700 мл дистиллированной воды; 10 г азида натрия NaN_3 растворяют в 40 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят до 1 л. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться, а затем сифонируют.

3. Едкий калий с иодидом калия и азидом натрия, раствор. Растворяют 700 г КОН и 150 г KJ в 700 мл дистиллированной воды; 10 г азида натрия NaN_3 растворяют в 40 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят до 1 л. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться, а затем сифонируют. Проверка качества реактива проводится следующим образом. Помещают в колбу, содержащую 100 мл дистиллированной воды и 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, 2 мл реактива; после прибавления 5 мл раствора крахмала не должна появиться окраска.

4. Едкий калий, 70%-ный раствор.

5. Серная кислота ч.д.а. разбавленная (1:4). \

6. Иодид калия 15%-ный раствор. Растворяют 15 г KJ ч.д..а. в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл l н раствора NaOH и доводят объем до 100 мл. Для проверки раствора 2 мл его помещают в колбу, содержащую 100 мл дистиллированной воды и 5 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, после прибавления 5 мл раствора крахмала не должна появиться окраска.

7. Тиосульфат натрия 0,025 н раствор, растворяют 12,4 г $Na_2S_20з$ x $5H_2O$ ч.д..а. и 0,2 г Na_2CO_3 ч.д:а. в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Для установки титра в коническую колбу, снабженную притертой пробкой, приливают примерно 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 15%-ного раствора иодида калия, 5 мл разбавленной (1: 4) серной кислоты и 20 мл 0,05 н раствора бихромата калия. После перемешивания раствор оставляют стоять 5 минут в темноте и затем титруют раствором тиосульфата с 1-2 мл раствора крахмала в качестве индикатора. Титр проверяют не реже, чем 1 раз в неделю.

Можно применять растворы тиосульфата и другой нормальности, например 0,05 или 0,01 н.

8. Бихромат калия 0,05 н {0,02 и 0,01н). Растворяют 2,4518 г $K_2Cr_20_7$ (0,9807 г и 0,4904 г), высушенного при 105^0С, в дистиллированной воде и доводят при 20°С объем до 1 л (применяют для установки титра раствора тиосульфата).

9. Крахмал, 0,5%-ный раствор. Растворяют 5 г растворимого крахмала в 50 мл дистиллированной воды и приливают 950 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением небольшого количества иодида ртути или другого консервирующего вещества, например, хлороформа или салициловой

кислоты.

Примечание. Вместо едкого калия можно применять едкий натрий (для приготовления его раствора вместо 700 г КОН отвешивают 500 г NaOH; дальнейшее приготовление раствора остается без изменений.)

Количество прибавляемых реактивов при этих заменах остается без изменений, как указано в ходе определения.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В кислородную склянку, заполненную доверху пробой, вводят пипеткой 2 мл раствора марганца. Наполненную этим раствором пипетку надо погрузить до самого дна кислородной склянки, открыть верхний ее конец и медленно вынуть пипетку. (Пользуясь специальной пипеткой с длинным носиком). Затем другой пипеткой наливают 2 мл едкого калия с иодидом калия и азидом натрия, или (когда азид заменяют сульфаминовой кислотой или мочевиной) раствор одного едкого калия. В этом случае конец пипетки подводят только под уровень пробы в горлышке кислородной склянки. Затем склянку осторожно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха. При этом из склянки выливаются 4 мл анализируемой воды, т.е. столько, сколько налили в склянку реактивов. На эту потерю вносят при расчете соответствующую поправку (см.ниже). Закрытую пробкой склянку несколько раз переворачивают вверх дном и обратно, для перемешивания ее содержимого. Дают осадку собраться на дне склянки, открывают склянку и наливают в нее пипеткой 10 мл разбавленной серной кислоты (1:4) и, если азид натрия не вводили, то вводят 0,15 мл 40%-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины.

Кислородную склянку снова закрывают пробкой (на выделившуюся при этом жидкость не обращают внимания) и, переворачивая, перемешивают ее содержимое. Затем переливают содержимое склянки в колбу для титрования и ополаскивают склянку дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. Если в начале определения для фиксации кислорода применяли раствор едкой щелочи, не содержащей иодида, то приливают еще 2 мл раствора иодида калия.

Через 5 минут титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Приливают 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

8. РАСЧЁТ

Содержание растворенного кислорода (X) в мг/л находят по формуле:

$$X = \frac{a \times к \times 8 \times 1000 \times H}{V_1 - V_2};$$

где:

а - объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл;

к - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точной нормальности;

Н – нормальность раствора тиосульфата;

V_1 - емкость кислородной склянки, мл;

V_2 - общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку при фиксации кислорода;

8 - эквивалент кислорода.

9. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации от 0,5 до 2,0 мг/л – 50%;

свыше 2,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

APA .02.07.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.07.05
КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1.0БЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Величина pH является важным показателем кислотности или щелочности воды, а также служит вспомогательной величиной в различных аналитических расчетах.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974.
2. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1, т.1, М.: 1987 с.251.
3. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.42.

3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Концентрацию ионов водорода (вернее, их активность) выражают величиной pH, ее десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком.

В сточных водах определение pH производят электрометрическим способом, пользуясь стеклянным электродом. Метод основан на том, что при изменении pH на единицу потенциал стеклянного электрода изменяется при 25^0C на 59.1 мВ, при 20^0C на 58.1 мВ.

Стеклянные электроды приборов должны быть прокалиброваны по буферным растворам, имеющим определенные значения pH. Использование pH-метра для определения pH сточных вод требует особого внимания к чистоте обоих электродов, поскольку сточные воды часто содержат жиры, масла, нефтепродукты и др. вещества, покрывающие электроды пленкой. Электроды следует обтирать куском тонкой, мягкой ткани, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего вещества, затем промывать несколько раз дистиллированной водой, вытирая его после каждого промывания таким же куском ткани для удаления моющего вещества.

При необходимости электрод регенерируют, погружая его на 2 часа в 2%-ый раствор соляной кислоты и тщательно промывают дистиллированной водой.

4. АППАРАТУРА

Стакан химический на 50 мл.
Вода дистиллированная.
Фильтровальная бумага.
Стандарт-титры для pH-метрии.
Лабораторный pH-метр, милливольтметр или другие марки со стеклянным электродом измерения и хлорсеребряным электродом сравнения.

5. ПОДГОТОВКА ПРИБОРА И ЭЛЕКТРОДОВ К РАБОТЕ

Перед проведением испытания прибор прогревают не менее 20-30 минут, перед погружением в анализируемый раствор необходимо тщательно промывать электроды дистиллированной водой, остатки с электродов после замеров удаляют фильтровальной бумагой, элетроды обезжиривают, промывают, проверяют по буферным растворам.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

50 мл исследуемой пробы помещают в стеклянный стакан, затем в раствор погружают электроды и термометр. Измерение значения pH производят при t = 20°C. По отклонению стрелки на шкале прибора определяют pH исследуемой пробы.

После окончания работы на приборе (измерения pH) электроды должны оставаться погруженными в дистиллированную воду.

7. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна: при концентрации от 1,0 до 9,0 – 0,1 ед. pH.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ БЕЗЗОЛЬНЫЙ БУМАЖНЫЙ ФИЛЬТР

APA .02.08.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ БЕЗЗОЛЬНЫЙ БУМАЖНЫЙ ФИЛЬТР

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определить количество взвешенных веществ в ливневых, поверхностных и сточных водах, а также в стоках с территории предприятий.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Природные сточные воды содержат обычно кроме истинно растворенных веществ, также коллоиднорастворенные и суспендированные (взвешенные) частицы различной степени дисперсности. Количественное определение грубодисперсных примесей следует по возможности проводить сейчас же после отбора пробы, лишь в исключительных случаях применяя консервирование пробы. Пробу консервируют при добавлении к ней 2 $см^3$ хлороформа на каждый литр исследуемой воды.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье, Л.И.Рыбникова. Химический анализ производственных и сточных вод. М.: Химия, 1974.

2. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.l, т.l, М.: 1987, с.231.

3. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия прлмышленных сточных вод. М.: Химия, 1974, с.43.

4. АППАРАТУРА

Посуда мерная лабораторная стеклянная.
Фильтровальная бумага - «белая лента».
Сушильный шкаф 150ºС.
Термометр лабораторный, t=0-150ºС ±1ºС.

Весы лабораторные ВЛР-200, 4-го класса точности.
Воронки стеклянные

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Беззольные фильтры средней плотности «белая лента» помещают предварительно в бюксы (каждый фильтр в отдельный бюкс) и высушивают с открытыми крышками в течении 2-х часов при 105ºС. Затем охлаждают бюксы в эксикаторе, закрыв их крышками и взвешивают на аналитических весах. Таким образом доводят вес бюкса с фильтром до постоянного веса.

6. ХОД АНАЛИЗА

Через подготовленный таким образом фильтр пропускают 100-1000 $см^3$ анализируемой сточной воды, в зависимости от содержания в ней грубодисперсных примесей. Оставшийся на стенке стакана или колбы осадок смывают небольшой порцией фильтрата в воронку, через которую проводят фильтрование. Фильтр помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Высушивают в течение двух часов при 105ºС, охлаждают в эксикаторе, закрыв бюкс крышкой, снова взвешивают. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянного веса.

7. РАСЧЕТ

Содержание грубодисперсных примесей (X) мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a-b) \times 1000}{V}$$

где:

a – масса фильтра с осадком, мг;
b – масса фильтра без осадка, мг;
V – объем профильтрованной анализируемой сточной воды, см3.

8. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации от 5 до 50 мг/л – 20%;

свыше 50 до 5000 мг/л – 10%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschii

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

СУХОЙ ОСТАТОК

APA .02.09.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.09.05
СУХОЙ ОСТАТОК

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определить суммарное содержание (минерализацию) солей в стоках с территории предприятий, а также в ливневых, поверхностных и сточных водах.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сухим остатком называется высушенный при 105°С остаток, полученный при выпаривании досуха профильтрованной исследуемой воды. Сухой остаток характеризуется содержанием минеральных и частично органических примесей, а именно тех, температура кипения которых заметно выше, чем 105°С, нелетучих с водяным паром и неразлагающихся при указанной температуре.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье. Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974
2. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1, М. 1987 с.241

4. АППАРАТУРА

Фарфоровые чашки.
Цилиндры на 100 мл.
Водяная баня.
Сушильный шкаф с t = 103 - 105°С ± 1°С.
Воронки для фильтрования.
Беззольные фильтры «белая лента».
Весы лабораторные ВЛР- 200, 4-го класса точности.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В прокаленную и взвешенную фарфоровую чашку помещают 100 мл профильтрованной сточной воды и выпаривают на водяной бане. После выпаривания внешнюю поверхность чашки моют, чашку вытирают и переносят в сушильный шкаф нагретый до 105°С , сушат 3 часа, охлаждают и взвешивают.

6. РАСЧЕТ

$$X = \frac{(A - B) \times 1000}{V},$$

Где:

A - масса чашки с сухим остатком, г;
B - масса пустой чашки, г;
V - объем анализируемой воды, мл.

Şeful laboratorиlui Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

НЕФТЕПРОДУКТЫ
КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
С ВЕСОВЫМ ОКОНЧАНИЕМ

APA .02.10.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

НЕФТЕПРОДУКТЫ

КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ВЕСОВЫМ ОКОНЧАНИЕМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет определять концентрацию нефтепродуктов в поверхностных и сточных водах, в стоках с территорий предприятий, в ливневых стоках. По классу точности гравиметрический метод относится к арбитражным. Доступность метода определяется отсутствием необходимости стандартных образцов.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Под термином «содержание нефтепродуктов» условно принимают содержание в воде неполярных и малополярных соединений, экстрагируемых гексаном (или петролейным эфиром). Это ограничивает понятие «нефтепродукты» углеводородами, являющимися основной частью и очень небольшим числом органических соединений, редко сопутствующих углеводородам в сточных и природных водах.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье.Унифицированные методы анализа.. М.: Химия, 1974.
2. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. l, т. l, М.1987 с.539
3. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.306

4. РЕАКТИВЫ

Колонка с активированной окисью алюминия. Для приготовления колонки с активированной окисью аллюминия, в трубку длиной 100 мм и диаметром 10 мм, нижний конец которой оттянут до 1 мм, помещают слой (l0 мм) стеклянной ваты, слой (20 – 50 мм) окиси алюминия (этого количества достаточно для поглощения 50 - 100 мг полярных соединений) и снова тонкий слой стеклянной ваты.

Хлороформ или четыреххлористый углерод ч.д.а.

Гексан ч.д.а. может быть заменен петролейным эфиром, который следует предварительно перегнать, отбирая фракцию, кипящую при температуре ниже 70^0 С.

Сульфат натрия прокаленный..

0кись алюминия марки «Для нефтепродуктов».

5. АППАРАТУРА

Бюксы емкостью 5-10 мл.
Мерные цилиндры на 25 мл; 1000 мл.
Мешалка электрическая
Делительная воронка на 1000 мл.
Мерная пипетка на 10 мл.
Стеклянная воронка.
Фильтровальная обезжиренная хлороформом бумага.
Фарфоровая чашка на 50 мл.
Весы аналитические ВЛР - 200, погрешность взвешивания 0,5 мг.
Сушильный шкаф с $t = 105^0C \pm 1^0$ С.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение основной части нефтепродуктов (малолетучих) при их концентрации в пределах 0,3-3 мг/л.

К 3-3,5 л анализируемой воды добавляют соляную кислоту (d=I,19) до значения pH меньше 5; 150 мл хлороформа или четыреххлористого углерода (см. Примечание) и включают мешалку, установленную так, чтобы лопасти ее были погружены в воду на глубину 50 мм выше границы между слоями.

Примечание: Если в анализируемой воде содержатся взвешенные частицы, прямая экстракция гексаном привела бы к получению заниженных результатов (ошибка может доходить до 30%), так как на поверхности взвешенных частиц наряду с нефтепродуктами собираются также и вещества (асфальтены, смола, нафтеновые кислоты и т.п.), растворимые в хлороформе, но не растворимые в гексане и поэтому препятствующие экстракции последним нефтепродуктов, однако в тех случаях, когда анализируется прозрачная вода, лишенная взвешенных частиц, можно произвести экстракцию гексаном (см. ниже экстракцию хлороформом), высушить экстракт прокаленным сульфатом натрия, отогнать большую часть гексана, остальной раствор пропустить через колонку с окисью алюминия и продолжать как описано дальше.

Экстрагирование хлороформом можно проводить в делительной воронке без применения мешалки. Для этого вносят в делительную воронку 3 раза по 1 л анализируемой воды (или остатка после удаления легколетучих углеводородов) и взбалтывают с двумя последовательно вносимыми порциями хлороформа по 20 мл. Таким образом на обработку 3 л анализируемой воды будет израсходовано 120 мл хлороформа. Все экстракты соединяют и прибавляют к ним 50 мл хлороформного раствора, полученного ополаскиванием хлороформом сосуда, в котором хранилась проба.

Затем большую часть водного слоя переносят в другую колбу такой же емкости, а остальное ее содержимое (водный слой и слой хлороформа) переливают в

делительную воронку емкостью 500-700 мл, через 15 мин. сливают нижний хлороформный слой в колбу Эрленмейера емкостью 50 мл, не захватывая при этом ни водного слоя, ни возможного промежуточного слоя эмульсии. Слитую раньше большую часть водного слоя переливают из второй колбы в первую, переносят туда же оставшийся в делительной воронке слой (вместе с эмульсией), добавляют вторую порцию хлороформа и повторяют экстракцию, включив перемешивание мешалкой. Снова сливают большую часть водного слоя, переносят в ту же делительную воронку. Спустя 15 минут отделяют второй экстракт и при соединяют ее к первому, не захватывая при этом водного слоя. Затем небольшим количеством хлороформа (около 50 мл) обмывают стенки сосуда, в котором находилась проба до экстрагирования, переносят его в ту же делительную воронку, взбалтывают, и спустя некоторое время, присоединяют слой хлороформа к первым двум экстрактам, находящимся в колбе Эрленмейера. В проведении третьего экстрагирования обычно нет необходимости. Колбу с экстрактом присоединяют к холодильнику и нагревают ее на кипящей водяной бане, собирая отгоняемый хлороформ до тех пор, пока в колбе не останется 12-20 мл хлороформного раствора.

Для удаления остатка хлороформа поступают следующим образом.

Взвесив предварительно маленький бюкс вместе с крышкой, снимают крышку и помещают бюкс в вытяжной шкаф на расстоянии 25-35 см от комнатного вентилятора, включают вентилятор и по мере испарения экстракта, подливают его в бюкс до тех пор, пока он не будет таким образом перенесен полностью.

Колбу из-под экстракта обмывают небольшой порцией хлороформа и переносят ее в тот же бюкс. Когда в бюксе остается 0,5 хлороформного раствора, испарение продолжают без вентилятора, взвешивая каждые 2 минуты бюкс. Его закрывают крышкой перед взвешиванием и вновь снимают крышку для дальнейшего испарения. Когда вес перестанет изменяться, испарение заканчивают. Разность между весом бюкса с остатком после удаления хлороформа и весом пустого бюкса показывает общее содержание экстрагируемых хлороформом веществ.

Остаток после отгонки хлороформа растворяют в 1-2 мл предварительно высушенного сульфатом натрия гексана или петролейного эфира и, полученный раствор вместе с частицами нерастворившегося остатка, если такие окажутся, переносят в колонку с окисью алюминия, под которую подставляют чистую и сухую колбу. Бюкс несколько раз обмывают небольшими порциями гексана, переносят затем каждую порцию в колонку сокисью алюминия. Колонку промывают еще несколькими порциями гексана (всего 40-45 мл), собирая их в ту же колбу. Уровень жидкости в колонке, до прибавления последней порции гексана, не должен опускаться ниже верхней границы слоя окиси алюминия.

Из полученного раствора нефтепродуктов в гексане, освобожденном от примесей полярных соединений, удаляют гексан, испаряя его в бюксе при комнатной температуре с помощью вентилятора так же, как удаляли хлороформ.

Увеличение веса бюкса соответствует содержанию нефтепродуктов в анализируемой пробе.

7. Р АСЧЕТ

Содержание малолетучих нефтепродуктов (X_2) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{M_1 - M_2}{V} \times 1000,$$

где:

M_1 - вес бюкса с остатком после удаления гексана, в мг;

M_2 - вес пустого бюкса, в мг;

V – объем пробы, взятой для определения, в мл.

Содержание всех извлекаемых хлороформом (или четыреххлористым углеродом) веществ (Хз) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{M_3 - M_2}{V} \times 1000,$$

где:

Мз - вес бюкса с остатком после предварительного удаления хлороформа (или четыреххлористого углерода), в мг;

M_2 и V- указанные выше значения.

Содержание нерастворимых в гексане полярных веществ, нафтеновых кислот и фенолов (X_4) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X_4 = Хз - X_2$$

Примечание. При необходимости получения более подробных результатов анализа можно выделить и взвесить вещества кислотного характера (нафтеновые кислоты, фенолы и др.). Для этого гексановый раствор до его пропускания через окись алюминия переносят в делительную воронку (если раствор, полученный при растворении в гексане остатка после удаления хлороформа оказался мутным, то его переносят в делительную воронку, фильтруя через маленький фильтр). Раствор в делительной воронке обрабатывают 1 н раствором едкой щелочи и отделяют водный слой от гексанового. Последний промывают водой до исчезновения щелочной реакции, присоединяя промывные воды к водному раствору. Гексановый раствор высушивают сульфатом натрия, пропуская через окись алюминия и определяют нефтепродукты, как описано выше.

Водный раствор подкисляют, извлекают из него диэтиловым эфиром кислотные соединения, отгоняют эфир и взвешивают. Если M_4 - вес бюкса с кислотными соединениями, то содержание последних в пробе (X_5) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X_5 = \frac{M_4 - M_2}{V} \times 1000,$$

Содержание других веществ, экстрагируемых хлороформом, (X_6) в мг/л, вычисляют по формуле:

$$X_6 = Xз - X_2 - X_4$$

Определение основной части нефтепродуктов (малолетучих) в концентрациях, превышающих 3 мг/л.

Определение проводят, как описано выше, но с меньшим объемом анализируемой воды. Для анализа берут 100-1000 мл пробы или такой же объем остатка после отгона летучих нефтепродуктов.

Определение нефтепродуктов в концентрациях ниже 0,3 мг/л.

Анализируемую воду в объеме 10- 20 л пропускают через колоніу с активированным углем (бюретку емкостью 25 мл), на дно которой помещают слой стеклянного волокна (или стеклянной ваты), затем 2 г активированного угля и снова слой стеклянного волокна или ваты.

Уголь и стеклянное волокно (или вату) следует предварительно обработать в приборе Сокслета хлороформом или четыреххлористым углеродом, высушить в вытяжном шкафу до удаления растворителя и прокалить в течение 30 минут при $t = 400 - 450^0C$.

Подобным образом в приборе Сокслета регенерируют уголь в течение 24 часов после адсорбции им нефтепродуктов и других органичекских веществ из анализируемой воды.

Из полученного хлороформного раствора отгоняют растворитель сначала в самом приборе Сокслета, насколько это окажется возможным, затем так, как это описано для определения нефтепродуктов при концентрациях 0,3-3 мг/л. Дальнейший ход определения совпадает с описанным раннее. Таким же способом можно определять нефтепродукты и при более высоких концентрациях (0,3-3 мг/л).

8. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации до 0,1мг/л - -65,+100%;
свыше 0,1 до 0,5 мг/л – 50%;
свыше 0,5 до 50 мг/л – 25%;
свыше 50 мг/л – 10%.

Şeful laboratoriui Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

НЕФТЕПРОДУКТЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

APA .02.11.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02/11.05
НЕФТЕПРОДУКТЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

1.0БЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию нефтепродуктов в стоках с территории предприятий и автозаправок, в ливневых стоках и в поверхностных водах; по классу точности методика относится к арбитражным.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сущность метода заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом; хроматографическим определением нефтепродуктов от других классов органических соединений на колонке, заполненой окисью алюминия; количественном определении нефтепродуктов методом инфракрасной спектрофотометрии.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю..Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.314.

4. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

1. Отбор и хранение проб по «Унифицированные методы исследования качества вод». ч.1, т.1, М.: 1987.
2. Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать величинам, указанным в табл.1

ТАБЛИЦА 1

Содержание нефтепродуктов, мг/л	Объем пробы, л
От 0,05 до 1,0	2.0 + 0.2
Св. 1,0 до 5,0	1.0 + 0.1
Св. 5,0 до 10	0.25 + 0.05
Св. 10 до 50	0.100 + 0.025

3. При невозможности проведения экстракции в момент отбора проб, ее консервируют добавлением серной кислоты из расчета 2 мл концентрированной серной кислоты или 10 мл четыреххлористого углерода на 1 л пробы.

5. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрофотометр с инфракрасной областью измерения λ = 2500-3500 нм с кварцевыми кюветами общим объемом 30 мл от спектрофотометров СФ - 4а, СФ-16. Допускается применять анализатор содержания нефтепродуктов в сточных водах переносной типа АНВП- 79 при условии построения градуировочного графика и проведения анализа в соответствии с требованиями настоящей методики, а также аппаратуру для определения содержания нефтепродуктов в сточных водах АН-l.
Мензурки 250, 500 и 1000 мл.
Цилиндры 50, 100, 1000 и 2000 мл.
Колбы 50 и 100 мл .
Колонка хроматографическая из стеклянной трубки.
Пипетки мерные.
Воронки делительные на 250, 1000, 2000 мл .
Весы лабораторные ВЛР - 200, допустимая погрешность измерения ± 0,5 мг.
Секундомер.
Алюминий окись, ч.д.а. Перед употреблением реактив необходимо очистить от примесей, содержащих CH_2- и CH_3- группировки, четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета в течение 4 ч и, после полного испарения растворителя, прокалить при температуре 600^0 С в течение 4 часов.
Углерод четыреххлористый ч.д..а. Спектр четыреххлористого углерода не должен иметь полосы поглощения в области 2700-3100 нм. Если четыреххлористый углерод имеет указанную полосу поглощения, его очищают, пропуская через колонку, подготовленную, как описано ниже.
Кислота серная H_2SO_4 концентрированная, разбавленная 1 : 10 по объему.
Натрий сернокислый безводный Na_2S0_4 х.ч. или ч.д.а.
Бензол C_6H_6 ч.д.а.
Цетан эталонный $C_{16}H_{34}$ ч.д.а.

Изооктан эталонный C_8H_{19} ч.д.а.
Волокно стеклянное.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика используют исскуственную смесь углеводородов (в % мас.): изооктана - 37,5; цетана - 37,5 и бензола -25.

Раствор l, содержащий 50 мг углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода, готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 мл вносят пипетками 2,70 мл изооктана; 2,40 мл цетана; 1,40 мл бензола и добавляют четыреххлористый углерод до метки.

Раствор 2, содержащий 1 мг углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода, готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавлением 2 мл раствора -1 четыреххлористым углеродом до метки.

Серию растворов для градуировочного графика готовят разбавлением 1, 2, 3...7 мл раствора-2 четыреххлористым углеродом в мерных колбах вместимостью 50 мл. Полученные растворы содержат 0,02, 0,04, 0,06...0,14 мг углеводородов в 1 л четыреххлористого углерода.

При использовании спектрофотометров снимают ИК-спектры полученных растворов в кварцевых кюветах в интервале волновых чисел 2500 - 3500 нм относительно четыреххлористого углерода.

Разность оптических плотностей (Д) рассчитывают при волновых числах, соответствующих максимуму полосы поглощения в области (2926 ± 15) нм и минимуму поглощения в области (2700 ± 15) нм по формуле:

$$Д = 1g \frac{T_2}{T_1}$$

где:

T_1 -пропускание в максимуме полосы поглощения при (2926 ± 15) нм, в %;

T_2 - пропускание в минимуме поглощения при (2700 ± 15) нм, в %.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов в мг углеводородов в 1 л четыреххлористого углерода, а на оси ординат значения Д.

Градуировочный график проверяют ежеквартально.

2. Подготовка хроматографической колонки.

В нижнюю часть колонки помещают слоем в 1 см стекловолокно, предварительно промытое четыреххлористым углеродом и высушенное. В колонку засыпают 6 г окиси алюминия и вновь помещают слой стекловолокна 0,5 см. Окись алюминия в колонке используют один раз.

3. Все работы с четыреххлористым углеродом и серной кислотой должны проводиться в вытяжном шкафу. Необходимо выполнять общие правила безопасной

работы с кислотами и растворителями.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1. В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 мл кислоты на 1000 мл пробы и переносят пробу в делительную воронку соответствующей вместимости или подходящий по объему экстрактор аппаратуры АН-1. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 мл четыреххлористого углерода и выливают растворитель в делительную воронку с пробой. Содержимое делительной воронки энергично встряхивают в течение 3 мин и отстаивают в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают. Операции ополаскивания сосуда из-под пробы воды и экстракции повторяют трижды, собирая экстракты в цилиндр вместимостью 100 мл. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 мл экстракта до его осветления). После высушивания экстракт осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 мл, стенки цилиндра и сульфат натрия ополаскивают 5 мл четыреххлористого углерода, которые присоединяют к экстракту. Объем экстракта доводят до 50 мл четыреххлористым углеродом и тщательно перемешивают. Переливают из делительной воронки или экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и замеряют объем пробы воды.

2. В подготовленную колонку наливают 8 мл четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в окись алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по10 мл. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя окиси алюминия. После прохождения пробы, в колонку вливают дополнительно 5 мл четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 мл, причем первые 4 мл элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата.

3. Определяют интенсивность поглощения элюатом инфракрасного излучения в интервале волновых чисел 2500-3500 нм в кварцевых кюветах. Если элюат поглощает более 80% инфракрасного излучения, его разбавляют четыреххлористым углеродом.

Разность оптических плотностей рассчитывают как указано.

Содержание нефтепродуктов определяют по градуировочному графику при использовании спектрофотометров и анализатора АНВП-79 или по шкале блока оптико-электронной аппаратуры АН -1.

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Содержание нефтепродуктов в воде (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times B \times 1000 \times к}{V}; \qquad X = \frac{C \times B \times к}{V}$$ (для АН-1)

где::

C - содержание нефтепродуктов в элюате, найденное по градуировочному графику, в мг/мл;

B - объем элюата, в мл;

V - объем пробы воды, взятой для определения, в мл;

k - коэффициент разбавления (учитывается при разбавлении элюата).

При использовании апаратуры АН-1, «С» выражено в мг/л, и поэтому исключается при рассчете умножения на 1000.

При содержании нефтепродуктов от 0,05 до 0,5 мг/л результат округляют до 0,01; при содержании свыше 0,5 до 5 мг/л до 0,1; при большем значении результат округляют до целого числа.

9. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации до 0,1мг/л - -65,+100%;

свыше 0,1 до 0,5 мг/л – 50%;

свыше 0,5 до 50 мг/л – 25%;

свыше 50 мг/л – 10%.

Şeful laboratoruluи Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ЖИРЫ И МЫЛА

APA .02.12.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

APA 02-12-05
ЖИРЫ И МЫЛА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять жиры и мыла (совместно или раздельно),обычно присутствующие в сточных водах предприятий бытового обслуживания: фабрик - кухонь, бань и т.д. Наряду с натриевыми мылами эти воды содержат (и часто в больших количествах) кальциевые и магниевые мыла.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод раздельного определения мыл и жиров основан на том, что мыла в эфире не растворяются (в отличие от жиров), в то время как выделенные из мыл жирные кислоты в эфире растворяются хорошо.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

I.Ю.Ю.Лурье. Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974.
2.Ю.Ю.Лурье, А.И. Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974 с. 325
3.Унифицированные методы исследования качества вод. ч. l, т. l, М. 1987.

4. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Мерный цилиндр на 500 мл.
Фарфоровая чашка на 50 мл, 500 мл.
Стеклянная палочка с резиновым наконечником.
Весы лабораторные ВЛР - 200, 4-го класса точности.
Бумага фильтровальная, обеезжиренная эфиром.
Аппарат Сокслета.
Колба круглодонная на 250 мл.
Сушильный шкаф $t = 105^0C \pm 1^0C$.
Термометр лабораторный $t = 0 - 105^0C \pm 1^0C$.
$Ba(OH)_2$ - 0,1 н раствор.
Диэтиловый эфир.
Хлористоводородная кислота, 0,1 н раствор

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Отмеривают 500 мл анализируемой воды и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Затем соскребают сухой остаток со стенок чашки стеклянной палочкой с надетым на неё резиновым наконечником, увлажняют остаток 1-2 мл раствора гидроокиси бария и снова высушивают при 105^0C.

Сухой остаток переносят в бумажный патрон аппарата Сокслета и экстрагируют жиры кипящим эфиром. Колба аппарата должна быть предварительно взвешена. По окончании экстракции отгоняют из этой колбы эфир, высушивают ее при 105^0C и снова взвешивают. Разность в массе колбы до и после определения показывает содержание жиров во взятом обьёме воды.

Бумажный патрон аппарата Сокслета, содержащий неизвлечённые эфиром бариевые и кальциевые мыла, переносят в фарфоровую чашку, обливают 5 мл хлористоводородной кислоты, выпаривают на водяной бане досуха и подсушивают до 105^0C. Затем патрон снова вставляют в аппарат Сокслета и экстрагируют жирные кислоты эфиром, заменив колбу аппарата новой, также предварительно взвешенной.

По окончании экстракции отгоняют эфир из колбы, высушивают колбу с остатком при 105^0C и снова взвешивают. Увеличение массы колбы показывает содержание мыла во взятом обьёме сточной воды в расчёте на жирные кислоты.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ТЕНЗИДЫ АНИОНОАКТИВНЫЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ

APA .02.13.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ТЕНЗИДЫ АНИОНОАКТИВНЫЕ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет контролировать концентрацию анионоактивных синтетических поверхностно-активных веществ в сточных водах, в стоках, сбрасываемых предприятиями химической чистки одежды, прачечными, автомоечными предприятиями, с целью выявления превышений норм ПДК на сбросе, оказывающих пагубное влияние на окружающую среду.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Анионоактивные тензиды образуют в водных растворах с метиленовым синим комплекс, экстрагируемый хлороформом. В щелочной среде образуется бесцветная лейкоформа, переходящая при изменении pH в окрашенную форму. В ходе определения полученный окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом из кислой среды.

Интервал определяемых концентраций тензидов зависит от объемов, взятых для анализа пробы и растворителя. Например, в 250 мл пробы воды можно определить 0,01-0,80 мг/л лаурилсульфоната натрия.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1, т. 1, М. 1987, с.940.

2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с.353

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты. Эти соединения удаляют окислением, добавляя 10 мл фосфатного буфера и 2 мл 20%-ной перекиси водорода на каждые 100 мл пробы. После 5 мин. отстаивания можно приступить к определению. Мешающие влияния красителей, экстрагируемых в условиях определения, устраняют вычитанием оптической плотности хлороформного экстракта этих соединений.

5. АППАРАТУРА

Делительные воронки емкостью 500 мл.
Фотометр, красный светофильтр $\lambda = 610$ нм.
Кюветы с толщиной слоя 50 или 20 мм.
Мерные колбы на 50 мл.
Мерные пипетки на 5 мл; 10 мл.
Мерные цилиндры на 10 мл; 25 мл.
Воронки диаметром 20 мм.
Секундомер.
Вата медицинская.

6. РЕАКТИВЫ

Двузамещенный фосфат натрия, буферный раствор. Растворяют 10 г Na_2HPO_4 в 900 мл дистиллированной воды, добавлением 1мл раствора 5 н NaOH доводят pH до 10, раствор разбавляют до 1л.

Метиленовый синий, нейтральный раствор. Растворяют 0,35 г метиленового синего в 1 л дистиллированной воды.

Метиленовый синий, кислый раствор. Растворяют 0,35 г метиленового синего в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 6,5 мл концентрированной H_2SO_4 ч.д.а. и объем доводят до 1 л дистиллированной водой.

Хлороформ ч.д..а..

Лаурилсульфонат натрия, стандартные растворы.

Основной раствор. Растворяют 1,00 г лаурилсульфоната натрия ч.д.а. в дистиллированной воде и после добавления 1 мл хлороформа доводят до 1 л. Раствор хранят в холодном месте две - три недели. 1 мл раствора содержит 1,00 мг лаурилсульфоната натрия.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть всегда свежеприготовленным. 1 мл раствора содержит 0,010 мг лаурилсульфоната натрия.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд делительных воронок, содержащих 100 - 80 мл дистиллированной воды, отмеривают пипеткой 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; мл рабочего стандартного раствора, что соответствует 0,005 – 0,20 мг лаурилсульфоната.

Эти растворы обрабатывают так же, как пробу. Экстракты доводят до 50 мл хлороформом и измеряют оптическую плотность. Вычитают значение, полученное для холостой пробы, и строят график в координатах оптическая плотность – концентрация лаурилсульфоната. Для каждого нового препарата метиленового синего строят новую калибровочную кривую.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Если предполагаемая концентрация тензидов ниже 0,8 мг/л, наливают в первую делительную воронку 250 мл пробы (при концентрациях 0,8 - 2 мг/л - 100 мл; 2 - 4 мг/л - 50 мл и т.д.). Если взятый объем пробы меньше 100 мл, его доводят до 100 мл дистиллированной водой. На каждые 100 мл добавляют 10 мл фосфатного буфера (если прежде не производилось подкисление в целях устранения мешающих веществ), перемешивают и прибавляют 5 мл нейтрального раствора метиленового синего и 15 мл хлороформа.

Во вторую делительную воронку наливают 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленового синего. Смесь в первой делительной воронке осторожно взбалтывают 2 мин. После расслоения спускают хлороформный слой во вторую делительную воронку. В первую воронку добавляют 5 мл хлороформа, взбалтывают 2 мин, хлороформный слой вновь спускают во вторую делительную воронку. Этот процесс повторяют еще раз. Содержимое второй делительной воронки взбалтывают 2 мин и после расслоения сливают через воронку с кусочками ваты прозрачный хлороформный слой в мерную колбу емкостью 50 мл (если предполагается образование мути). Во вторую делительную воронку добавляют 5 мл хлороформа, взбалтывают 2 мин. и слой растворителя также сливают в мерную колбу. Этот процесс повторяют еще раз. Хлороформный экстракт разбавляют хлороформом до 50 мл и затем фотометрируют. Синяя окраска экстрактов устойчива, следовательно, можно измерить интенсивность окраски сразу нескольких проб.

Если найденное значение превышает максимальное значение калибровочной кривой, хлороформный экстракт соответственно разбавляют.

Для каждого ряда проб проводят холостой опыт с дистиллированной водой.

9. РАСЧЕТ

Содержание анионоактивных тензидов лаурилсульфоната натрия (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times V_1}{V_2},$$

где:

C - концентрация синтетических моющих средств, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

V_1 - объем хлороформного экстракта, в мл;

V_2 - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л:	0,005-0,100	0,10-0,20	0,20-0,50	0,50-1
Округление в мг/л:	0,005	0,01	0,02	0,05

10. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P = 0 .95 равна:

при концентрации до 0,01 до 0,1 мг/л - -65,+100%;
свыше 0,1 до 1,0 мг/л – 50%;
свыше 1,0 мг/л – 25%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ХЛОРИДЫ.
АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.

APA .02.14.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-14-05
ХЛОРИДЫ

АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет контролировать концентрацию хлор - ионов в стоках предприятий, имеющих гальваническое производство, предприятий пищевой промыш ленности, а также в поверхностных и сточных водах.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА

В нейтральной или слабощелочной среде (pH 7 - 10) осаждают хлорид - ионы титрованием раствором нитрата серебра в виде малорастворимого хлорида серебра.

Произведение растворимости хлорида серебра при 25^0 С составляет $1{,}56 \times 10^{-10}$. В качестве индикатора применяют раствор хромата калия, который реагирует с избыточными ионами серебра, вызывая переход лимонно - желтой окраски в оранжево - желтую. При потенциометрическом определении применяют потенциометр с серебряным и кало- мельным электродами. Титруемый раствор соединяют с электродом сравнения солевым мостиком, содержащим раствор нитрата калия.

Метод применяется для определения хлоридов при содержании их, превьппающем 2 мг/л; без разбавления можно титровать пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л. Для точного опрделения хлоридов при концентрации меньше 10 мг/л, пробы надо предварительно упарить. В зависимости от концентрации хлоридов в пробе титруют 0,1 н ; 0,05 н; 0,02 н раствором нитрата серебра.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследщшния качества вод,ч.1,т.1,М. 1987 с.1118.
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с.211

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Окраску прозрачных, но окрашенных проб устраняют встряхиванием 100 мл пробы примерно с 0,5 г активированного угля (препарат не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опьпом с дистиллированной водой).

После обесцвечивания пробы ее фильтруют через плотный бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр промыва ют дистиллированной водой. При наличии мути и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроокиси алюминия или обесцвечивают активированным углем. К 100 мл пробы прибавляют 3 мл суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости, затем фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» и остаток промывают дистиллированной водой. Хлориды определяют во всем объеме фильтрата.

Аргентометрически вместе с хлоридами определяются бромиды, иодиды и цианиды. Цианиды можно предварительно разрушить перекисью водорода в щелочной среде.

Определению мешают сульфиты, сульфиды и тиосульфаты. Сульфиты устраняют прибавлением перекиси водорода к нейтьральной пробе. Сульфиды и тиосульфаты разлагают перекисью водорода в щелочной среде.

Фосфаты мешают, если присутсгвуют в концентрациях, превышающих 25 мг/л, так как они тогда осаждаются ионами серебра в виде фосфата серебра.

Железо в концентрациях, превышающих 10 мг/л, мешаег точному нахождению точки эквивалентности.

5. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Мерный цилиндр на 100 мл.

Мерные колбы на 100 мл, 1000 мл.

Конические колбы на 100 мл.

Мерные пипетки на 1 мл, 5 мл.

Весы лабораторные ВЛР - 200, 4-го класса точности.

Бидистиллят.

Серная кислота, 1 н расгвор. Разбавляют 28 мл концентрированной H_2SO_4 ч.д.а. дистил лированной водой до 1 л..

Едкий натр, 1 н раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а. в бидистилляте до 1 л.

Фенолфталеин, 0,5%-ный раствор.

Хромат калия, 5%-ный раствор. Растворяют 50 г K_2CrO_4 ч.д.а. в небольшом объеме бидистиллята и прибавляют раствор нитрата серебра до начала образования крас-
ного осадка. После двухчасового отстаивания раствор фильтруют и доводят бидистиллятом до 1 л.

Нитрат серебра, 0,1 н; 0,05 н или 0,02 н раствор. Растворяют 16,9874 г, 8,4937 г или 3,3975 г AgNOз ч.д.а, высушенного при 105^0С , в бидистилляте и доводят объем до 1 л. Титр или поправку определяют титрованием 5 мл раствора хлорида натрия соот-
ветствующей нормальности, разбавленного до 100 мл бидистиллятом. Титруют описанным ниже методом при помощи микробюретки.

Хлорид натрия, 0,1 н; 0,05 н или 0,02 н раствор. Растворяют в бидистилляте 5,8443 г, 2,9221 г или 1,1684 г NaCl ч.д.а., высушенного при 105^0С , и доводят объем до 1 л при 20^0С.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения берут 100 мл профильтрованной пробы или меньшее ее количество и доводят до 100 мл бидистиллятом. Кислые и щелочные пробы нейтрализуют едким натром или серной кислотой по фенолфталеину, прибавив ничтожно малый избыток кислоты, чгобы раствор после нейтрализации был бесцветным. Пробы, pH которых составляет 7 - 9, предварительно неподготавливают.

Затем к пробе прибавляют 1 мл раствора хромата калия и при постоянном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до перехода лимонно - желтой окраски в оранжево - желтую.

Таким же способом проводят холостое определение с бидистиллятом.

7. РАСЧЕТ

Содержание хлорид-ионов в мг/л (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a-Ь) \times k \times н \times 35{,}45 \times 1000}{V};$$

где:

а - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, в мл;

Ь - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование в холостом опыте, в мл;

н - нормальность титрованного раствора нитрата серебра;

k - поправочный коэффициент к нормальности титрованного раствора нитрата серебра;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	1,0-10,0*	10-50	50-100	100-200	200-500
Округление в мг/л	0,1	1	2	5	10

- - если проба сконцентрирована в 10 раз выпариванием.

8. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P= 0,95 равна:
при концентрации не более 350 мг/дм^3 – 15%.

Şeful laboratoriului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

СУЛЬФАТЫ
ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С НИТРАТОМ СВИНЦА

APA .02.15.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.15.05 **СУЛЬФАТЫ**

ОБЬЁМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С НИТРАТОМ СВИНЦА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять концентрацию сульфат-иона в поверхностных, ливневых и сточных водах.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сульфаты определяют прямым титрованием в кислой среде раствором нитрата свинца с кристаллическим дитизоном в качестве индикатора.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1.Унифицированные методы исследования качества вод.. ч. 1, т. 1, М.: 1987 с.897.
2. Ю. Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с. 200

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Все катионы, которые оказывают мешающее влияние, устраняют пропусканием пробы через колонку с катионитом в Н+ форме. Мешающее влияние оказывают фосфаты в концентрациях свыше 5 мг/л. Определению могут мешать и другие анионы, которые осаждаются свинцом (например, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, F^-, I^-), и оксалаты, которые в природных водах не содержатся или присутствуют в микрограммовых количествах.

5. АППАРАТУРА

Колонка с катионитом в Н+ - форме.
Колбы мерные на 50 мл.
Пипетки мерные на 10 мл.
Колбы конические на 250 мл.
Микробюретка на 5 мл.
Весы лабораторные ВЛР - 200, 4-го класса точности.

6. РЕАКТИВЫ

Нитрат свинца 0,02 н раствор. Растворяют 3,312 г РЬ $(NO_3)_2$ в 1 л дистиллированной воды. Титр раствора устанавливают по 0,02 н раствору Na_2SO_4.
Дитизон порошкообразный, растертый с бензойной кислотой (1 : 50).
Этиловый спирт ч.д..а. , 96 %-ный.
Ацетон ч.д.а.
Соляная кислота, разбавленная (1 :3), применяют для регенерации катиионита.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пробу воды пропускают через колонку с катионитом в H^+ - форме для устранения мешающего действия катионов. Отбросив первые порции фильтрата, отбирают такое ее количество, чтобы в обьеме (10 – 20 мл) содержалось не менее 1 мг SO_4^{2-}.

Если сульфатов содержится мало (10-20 мг/л SO_4^{2-}), отбирают пипеткой 50 мл или большее количество в колбу для титрования и раствор упаривают приблизительно до 10-20 мл. Прибавляют двойное количество спирта или ацетона (20-40 мл) и порошкообразный дитизон в таком количестве, чтобы раствор стал зеленым. Подогревают до 50^0С т.к. в этих услових происходит образование комплексного соединения избытка ионов свинца с дитизовом. Затем титруют из микробюретки 0,02 н раствором нитрата свинца, постоянно перемешивая, до перехода от зеленой окраски в красно-фиолетовую. В случае низкой концентрации сульфатов применяют раствор нитрата свинца меньшей концентрации.

8. РАСЧЕТ

Содержание сульфат - ионов (X), в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times k \times 0{,}02 \times 48{,}03 \times 1000}{V},$$

где:

а - расход 0,02 н раствора нитрата свинца, в мл;

к - поправка для приведения нормальности раствора нитрата свинца к точно 0,02 н;

V - обьем пробы, взятой для определения, в мл.

9. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P= 0,95 равна:
при концентрации не более 500 мг/дм^3 – 10%.

Şeful laboratoruluи Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova





R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

APA .02.16.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.16.05
ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять суммарную концентрацию присутствующих в воде солей кальция и магния.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

В водной среде этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) натрия образует при pH 10 прочные комплексные соединения: с начала с ионами кальция, затем с ионами магния. Когда в анализируемую воду вводят эриохром черный «Т», он образует с ионами магния вишнево-красное комплексное соединение. При последующем титровании "комплексоном III" последний, соединяясь с ионами кальция, а затем с ионами магния, вытесняет индикатор, который в свободной форме имеет синюю окраску. Определение будет правильным, если титруемый раствор имеет pH 10 ± 0,2 и содержит достаточное количество ионов магния.

3. МЕТОДИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1,т. 1, М.: 1987, с. 299

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Неясный переход окраски индикатора происходит вследствие недостаточного разбавления пробы (высокой концентрации определяемых компонентов) или присутствия металлов, образующих комплексные соединения, которые с применяемым индикатором более прочны, чем с "комплексоном Ш ". Определению мешает присутствие алюминия (более 10мг/л), железа (более 5 мг/л), кобальта (более 0,1 мг/л), меди (более 0,05 мг/л) и марганца (более 0,05 мг/л). Другие ктионы, например свинец, кадмий, двухвалентный марганец, цинк, барий и стронций, титруются вместе с кальцием и магнием и повышают этим расход раствора "комплексона ".

Двуокись углерода в высоких концентрациях мешает определению, так как после прибавления буферного раствора и в ходе дальнейшего титрования вьделяются

карбонаты, которые в конце титрования только постепенно растворяются. В таких случаях рекомендуется подкислить пробу и прокипятить для удаления CO_2.

Нерастворенные и коллоидные вещества, присудствующие в больших количествах, препятствуют определению. При анализе обычных проб воды достаточно провести фильтрование, при анализе сильно загрязненных природных или сточных вод следует определенное количество профильтрованной пробы выпарить досуха и удалить органические вещества прокаливанием. Сильнокислые и сильнощелочные пробы перед определением нейтрализуют.

5. АППАРАТУРА

Бюретка на 25 мл.
Конические колбы на 250 мл.
Мерные цилиндры на 25 мл; 50 мл.
Мерные пипетки на 5 мл; 10 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Основной буферный раствоа, pH 10.

54 г хлорида аммония ч.д.а растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 350 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а.. Смесь доводят до 500 мл дистиллированной водой.

Раствор сульфата магния.

1,232 г $MgS0_4$ x $7H_2O$ ч.д.а. растворяют в 80 мл дистиллированной воды и доводят до 100 мл (0,1 н раствор). К 50 мл притотовленного таким образом раствора сульфата магния, разбавленного до 100 мл, прнбавляют 5,0 мл основного буферного раствора и щепотку смеси индикатора эриохрома черного "Т". Тигруют 0,1 н раствором комплексона до изменения окраски от фиолетовой до интенсивно - синей.

Рабочий буферный раствор. К 50 мл раствора сульфата магния, в котором магний определен комплексонометрически, прибавляют точно десятикратное количество 0,1 н раствора комплексона Ш по сравнению с израсходованным во время предшествующего титрования. Полученный раствор разбавляют до 250 мл, прибавляют оставшуюся часть (т.е. приблизительно - 495 мл) основного буферного раствора и полученную смесь доводят до 1 л дистиллированной водой.

Концентрацию приготовленного раствора проверяют следующим образом. К 100 мл дистиллированной воды прибавляют точно отмеренные пипеткой 10,0 мл рабочего буферного раствора и щепотку смеси эриохрома черного "Т ". При этом должно появиться грязно - сине - фиолетовое окрашивание, которое после прибавления одной :капли 0,1 н раствора "комплексона Ш" должно перейти в чисто - синюю окраску. Если потребуется большой объем раствора "комплексона Ш", на каждые 10 мл буферного раствора прибавляют найденный объем комплексона за вычетом 0,03 мл. Если после прибавления индикатора возникло синее окрашивание, титруют 10 мл рабочего буферного раствоора 0,1 н раствором сульфата магния до появления сине - фиолетового окрашивания. Проведя аналогичный расчет, прибавляют соответсвующее количество раствпора сульфата магния к общему объему

буферного раствора. Затем еще раз проводят проверку. При тщательном приготовлении буферного раствора результат такой проверки оказывается, как правило, удовлетворительным, поэтому соответсвующей добавкой комплексона или сульфат магния можно пренебречь.

Эриохром черный "Т". Смешивают 0,5 г реактива со 100 г хлорида натрия ч.д.а. и полученную смесь хорошо перемешивают.

Комплексон III, 0,1 н раствор.

Соляная кислота ч.д.а., 0,1 н раствор.

\,

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 100 мл пробы воды общей жесткостью 1-10 мг-экв/л или к другому объему, доведенному до 100 мл дистиллированной водой, после добавления требуемого объема 0,1 н раствора соляной кислоты для устранения щелочности; прибавляют 10мл рабочего буферного раствора. Затем раствор тщательно перемешивают и прибавляют сухую смесь индикатора в количестве, необходимом для перехода окраски раствора в вишнево-фиолетовую. Далее титруют 0,1 н титрованным раствором Комплексона Ш до перехода первоначальной окраски в ярко-синюю. Изменение окраски индикатора должно быть резким. При неясном переходе окраски определение повторяют методом, описанным в разделе мешающие влияния, или исходят из меньшего объема пробы, разбавив ее до 100 – 150 мл..

8. РАСЧЕТ

Общую жесткость (Х) в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times к \times 0{,}1 \times 1000}{V} = \frac{a \times к \times 100}{V},$$

где:

а - объем 0,1 н раствора комплексона, израсходованного на титрование, в мл;

к - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,1 н;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл..

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг-экв/л	0,05-1,00	1,00-2,00	2,00-5,00	5,00.:10,00
Округление в мг-экв/л	0,02	0,05	0,1	0,2

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

КАЛЬЦИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.17.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.17.05
КАЛЬЦИЙ

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию иона кальция в поверхностных водах (ПДК = 180 мг/л), сточных, а также в воде технологического значения.

Высокая концентрация Ca^{2+} оказывает пагубное воздействие на состояние оборудования и сетей теплообеспечения.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение кальция титрованием " комплексоном III " основано на устоичивости комплекса иона кальция с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты в сильнощелочной среде (pH 12-13). Подобный комплекс ионов магния в этой среде разрушается с выделением гидроокиси магния. При титровании раствором "комплексона III" отсутствие ионов кальция обнаруживается по изменению окраски смеси флуорексона, тимолфталексона и мурексида.

С учетом присутствия других примесей, мешающих определению ионов, приведены вариант А- для питьевых и поверхностных вод, содержащих незначительные количества ионов железа, алюминия, марганца или следы тяжелых металлов, и вариант В - для сточных, подземных вод и анализов шламов, содержащих большие концентрации указанных металлов, а также других компонентов (например, титан, фосфаты и т.п.).

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод.ч.1, т.1, М.: 1987 с. 358

2. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.118

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Если в отобранной пробе выпал осадок карбоната кальция и встряхиванием его нельзя снова перевести в раствор, необходимо склянку опорожнить, растворить остаток соли, приставший к стенкам, приблизительно в 2 мл разбавленной соляной кис-

лоты (1 :5) и пробу снова налить в склянку. Увеличением объема из-за прибавления 2 мл кислоты в пробах объемом свыше 200 мл можно пренебречь. Это касается также обычных, несложных анализов. В подготовленной таким образом пробе нельзя производить другие определения (например, pH, щелочность, хлориды, окисляемость, БПК, марганец, растворенные и взвешенные вещества). При анализе сточных вод, содержащих значительные количества растворенных веществ, коллоидов и нерастворенных частиц, пробу минерализуют. Отмеренный объем пробы выпаривают досуха и остаток прокаливают дважды или трижды после прибавления 5 мл смеси (1: 1) концентрированной соляной кислоты и концентрированной азотной кислоты. После удаления окислов азота прибавляют 5 мл азотной кислоты (1 : 1), нагревают и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Раствор фильтруют горячим через фильтр с белой лентой, чашку и фильтр ополаскивают разбавленной соляной кислотой (1 :50) и пробу приводят к нужному объему. Можно пользоваться сухим остатком после определения общего содержания примесей.

Определению мешают также тяжелые металлы, которые совместно с кальцием титруют. Мешающее действие железа, алюминия, титана, марганца, меди, свинца, цинка маскируют добавлением раствора триэтаноламина. Соединения высшей степени окисления марганца и железа восстанавливают гидроксиламином. При определении по варианту А к пробе, не содержащей аммонийные соли в высоких концентрациях и содержащей железо в форме Fe^{3+}, перед прибавлением 2 мл 5 н раствора КОН прибавляют 10 мл 30%-ого раствора триэтаноламина, приблизительно по 0,2 г твердого КОН и солянокислого гидроксиламина и приблизительно десять капель 10%-ого раствора K_2S. Аммонийные соли, присутствующие в более высоких концентрациях, необходимо устранить кипячением щелочных растворов.

При высоком содержании в пробе фосфатов (от 30 мг/л), кальций выделяют после подщелачивания раствора до pH 12-13 в виде нерастворимого фосфата кальция. Влияние фосфатов в пробах с более высоким содержанием кальция можно устранять разбавлением; в пробах с низким содержанием кальция - выделением фосфатов в осадок полуторных окислов или применением обратного титрования избытка прибавленного "комплексона III" . Этот метод пригоден для анализа проб, содержащих магний в избыточном количестве по отношению к кальцию. Из анионов мешают определению фториды и в меньшей мере карбонаты, присутствие которых замедляет титрование. Фториды лучше всего можно устранить выпариванием пробы с несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Мешающее действие карбонатов исключается кипячением подкисленной пробы.

5. РЕАКТИВЫ И АППАРАТУРА

Едкое кали ч.д.а., 5 н раствор. 250 г КОН ч.д.а. растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Соляная кислота ч.д.а., 5 н раствор. 416 мл концентрированной HCI (37%) разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л.

" Комплексон III " 0,1 н раствор. 18,6 г "комплексона III" ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Поправку к молярности раствора определяют по стандартному раствору хлорида кальция методом, указанным в

варианте А; причем не прибавляют триэтаноламин, солянокислый гидроксиламин, сульфид или хлорид цинка. 1мл 0,1 н "комплексона III" соответствует 2,004 мг Ca^{2+} .

Для приготовления 0,05 н стандартного раствора хлорида кальция растворяют 2,5023 г CaCOз ч.д.а., высушенного при 105°С, в минимально необходимом количестве разбавленной соляной кислоты (1: 1). После полного растворения смесь разбавляют приблизительно до 200 мл дистиллированной водой, слабо кипятят в течение 10 мин и после охлаждения раствор доливают дистиллированной водой до 1 л.

Индикатор, твердая смесь. 0,3 г флуорексона, 0,6 тимолфталеина и 0,1 г мурексида прибавляют к 50 г нитрата калия ч.д.а. и полученную смесь тонко растирают (индикаторы можно использовать отдельно).

Триэтаноламин ч.д.а., 30%-ный водный раствор.

Сульфид калия, 10%-ный раствор. 10 г K_2S растворяют в 100 мл воды.

Гидроксиламин солянокислый ч.д.а. твердый.

Нитрат железа (III), раствор, содержащий 1000 мг Fe^{3+}. Растворяют 7,23 г Fe(NOз)з
х $9H_2O$ ч.д.а. в 1 л дистиллированной воды, к которой прибавлено 5 мл концентрированной HNOз.

Нитрат аммония, 1%-ный. Растворяют 1 г NH_4NO_3 ч.д.а. в 100 мл воды.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Бюретка на 25 мл.

Мерные колбы на 50 и 25 мл .

Пипетки мерные на 5 и 10 мл.

Коническая колба на 250 мл.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А.

В колбу для титрования отбирают пробу с содержанием кальция не более 20 мг и объем пробы доливают приблизительно до 150 мл дистиллированной водой. При анализе кислых проб их нейтрализуют добавлением 0,1 н раствора едкого натра в количестве, эквивалентном кислотности пробы. При анализе проб, щелочность которых превышает 5 мг экв/л, прибавляют эквивалентное количество 0,1 н раствора соляной кислоты, кипятят 3 мин и охлаждают. К обработанному таким образом кислому раствору прибавляют 2,0 мл 5 н раствора КОН. Раствор перемешивают, добавляют смесь индикатора до появления интенсивно-зеленой окраски и титруют раствором 0,1 н "комплексона III" до появления розовофиолетовой окраски.

7. РАСЧЕТ

Содержание кальций - ионов в мг/л (Х) и в градусах жесткости (У) вычисляют по формулам:

$$X = \frac{a \times к \times 0{,}05 \times 40{,}08 \times 1000}{V} = \frac{a \times к \times 2004}{V},$$

$$У = \frac{a \times к \times 280{,}4}{V}$$

где:

а - объем израсходованного 0,1 н раствора " комплексона III ", в мл;

к - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора " комплексона III " к точно 0,1 н;

40,08 - фактора Ca^{+2} - иона в комплексонометрии;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

Вариант В.

К слабо подкисленной пробе воды или вытяжке после минерализации шламов, содержащей 2,5 - 50 мг кальция, доведенной до объема 150 - 200 мл, прибавляют 5 мл раствора нитрата железа, несколько капель 30 % - ной перекиси водорода и в горячем состоянии при перемешивании прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака ч.д.а. (1 : 2) до слабого запаха аммиака. Смесь доводят до кипения и после стояния в течение получаса на водяной бане полуторные окислы отфильтровывают после декантирования через бумажный фильтр с белой лентой. После растворения осадка в минимальном количестве разбавленной серной кислоты (1 : 1) полуторные окислы снова осаждают таким же способом. Соединенные фильтраты собирают в мерную колбу емкостью 250 или 500 мл и после тщательного промывания осадка 1 %-ым раствором NH_4NO_3 доводят до метки дистиллированной водой. Затем отбирают 100 мл (или 200 мл из колбы емкостью 500мл) раствора, к которому прибавляют 5 мл 5 н раствора КОН, и смесь выпаривают приблизительно до половины ее объема. После выпаривания смесь слабо подкисляют 5 н раствором HCI, доливают до 100 - 150 мл дистиллированной водой и после прибавления триэтаноламина, сульфида, гидроксиламина и 2 мл 5 н раствора КОН определяют кальций, как указано в варианте А.

Для расчета содержания кальция при определении, проведенном по варианту А, принимают 2,5 - кратный расход "комплексона III " при титровании кальция в объеме 100 мл (или 200мл), являющемся аликвотной частью фильтрата после выделения полуторных окислов.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л - 200	1,0 – 2,0	20 – 50	50 – 100	100
Округление в мг/л	0,5	1	2	5

Şefиl laboratorиluи Gh. Copacinschi

Şefиl sec!iei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ОРТОФОСФАТЫ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.18.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-18-05
ОРТОФОСФАТЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод позволяет контролировать концентрацию растворенных ортофосфатов в поверхностных и сточных водах, а также в воде в местах разрушения складов химических удобрений и химикатов.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Ортофосфаты после реакции с молибдатом в среде серной кислоты в присутствии ионов Sb^{3+} (при добавлении соли сурьмы –III) и после восстановления аскорбиновой кислатой дают синюю окраску, пригодную для фатометрирования.

Очень важной особенностью метода является возможность прибавлять реактивы и в обратном порядке.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1.Ю.Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974.

2. Ю.Ю. Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974.

3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1, т. 1, М. 1984 с. 1050.

4. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.210

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Сильнокислые или сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют. Определению мешают сульфиды и сероводород в концетрациях, превьпцающих 3 мг/л S^{2-}. Мешающее влияние можно устранить прибавлением нескольких миллиграммов твердого $KMnO_4$ на 100 мл пробы и встряхиванием в течение 1 - 2 мин; раствор должен остаться розовым. После этого прибавления реактивов надо проводить в обратном порядке: сначала прилить раствор аскорбиновой кислоты, перемешать, затем прибавить раствор молибдата.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, красный светофильтр $\lambda = 690$ нм.
Кюветы с толщиной слоя 20 - 50 мм.
Колбы мерные на 50 мл.
Пипетки мерные на 5 мл; 10 мл.
Чашки, стаканы или колбы емкостью 100 мл из тугоплавкого стекла

6. РЕАКТИВЫ

1. Серная кислота разбавленный раствор. Смешивают 140 мл конц. H_2SO_4 ч.д..а. с 900 мл дистиллированной воды.

2. Молибдат аммония, разбавленный раствор. Растворяют 3 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ x $4H_2O$ ч.д..а в 100 мл дистиллированной воды и хранят в бутылях из полиэтилена.

3. Аскорбиновая кислота разбавленный раствор. Растворяют 2,16 г аскорбиновой кислоты в 200 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике,. он устойчив в течение 3-х недель.

4. Антимонилтартрат калия, разбавленный раствор. Растворяют 0,34 г атнимонилтартрата калия в 500 мл дистиллированной воды.

5. Смешанный реактив. Смешивают 125 мл раствора разбавленной серной кислоты, 50 мл раствора молибдата аммония, 50 мл раствора аскорбиновой кислоты и 25 мл раствора антимонилтартрата калия. Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

6. Фосфат калия, стандартный раствор. Растворяют; 0,7165 г KH_2PO_4 ч.д..а., предварительно высушенного в течении 2 ч. при $t = 105^0$ С; в дистиллированной воде, прибавляют 2 мл хлороформа и доводят объем до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 0,50 PO_4^{3-} .

7. Рабочий раствор фосфата калия. Разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л. 1 мл рабочего раствора содержит 0,005 мг PO_4^{3-} .

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд колб вносят 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; и 50,0 мл рабочего раствора фосфата калия, что соответствует содержанию 0,0; 0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 0,50; 1,0; 2,50; 5,00 мг/л PO_4^{3-}, доводят объем до 50 мл дистиллированной водой и обрабатывают, как указано ниже в ходе определения. Измеряют оптическую плотность, вводят поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и строят график зависимости оптической плотности от концентрации ионов фосфорной кислоты.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А.

Непосредственное определение. В анализируемом растворе содержится от 0,05 до 1 мг PO_4^{3-} в 1 л).

К 50 мл пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный беззольный фильтр «синяя лента» или к меньшему объему, доведенному до 50 мл дистиллированной водой, прибавляют 5 мл смешанного реактива и перемешивают. Спустя 15 мин. измеряют оптическую плотность, из величины которой вычитают оптическую плотность холостого опыта.

Вариант Б.

Определение с применением экстракции. Этот вариант дает возможность определять фосфат- ионы в концентрациях примерно от 0,005 до 0,3 мг PO_4^{3-} в 1 л. К 200 мл пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный беззольный филтр «синяя лента», помещенным в делительную воронку на 500 мл, прибавляют 20 мл смешанного реактива и перемешивают. Через 10 мин. Прибавляют 30 мл н-бутанола, смесь встряхивают в течение 1 мин. и затем отстаивают в течение 2 мин. Отделяют слой н-бутанола, помещают его в мерный цилиндр емкостью 25 мл и доливают до метки этанолом. Измеряют оптическую плотность раствора, вычитают оптическую плотность холостого опыта с дистиллированной водой и по калибровочной кривой находят содержание фосфат-ионов.

9. РАСЧЕТ

Содержание растворенных неорганических фосфатов PO_4^{3-} в мг/л находят для вариантов А и Б (соответственно Х и У) по формулам::

$$X = \frac{c \times 50}{V}, \qquad У = \frac{c \times 200}{V}.$$

где:

с- концентрация фосфатов, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

V - обьем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗЕЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,01-0,20	0,20-0,50	0,50-1,00	1,0-2,0
Округление в мг/л	0,01	0,02	0,05	0,1

Şeful laboratoriлui Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ОБЩИЙ ФОСФОР ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ (ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ)

APA .02.19.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ОБЩИЙ ФОСФОР

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ (ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет контролировать концентрацию «общего фосфора» в стоках предприятий, имеющих гальваническое производство, бытового обслуживания, а также в поверхностных и сточных водах.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сжиганием в мокром состоянии в присутствии хлорной и азотной кислот (вариант А) или персульфата аммония и серной кислоты (вариант Б) все виды фосфатов в пробе переводят в растворенные неорганические ортофосфаты, которые затем определяют молибдатом с восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии ионов сурьмы (III).

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974.
2.Ю.Ю.Лурье Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974.
3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.l, т.l, М. 1987 с. l050.
4. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.210.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающие влияния те же, что и при определении ортофосфатов. Сравнительно большое количество органических веществ препятствует полному сжиганию. В этом случае пробу предварительно разбавляют (что вполне допустимо, так как чувстви-
тельность реакции позволяет разбавлять раствор) или применяют весовое определение.

5. АППАРАТУРА

Чашки, стаканы или колбы емкостью 100 мл из тугоплавкого стекла, (лучше всего кварца) не выделяющего фосфаты.

Фотометр,с красным светофильтром λ= 670- 690 нм

Мерные колбы на 50 мл, 100 мл и 1000 мл.

Мерные цилиндры на 20 мл.

Конические колбы на 250 мл.

Пипетки мерные на 1 мл, 5 мл, 10 мл.

Водяная баня.

Термометр лабораторный t = 0 - 105^0C ± 1^0C.

6. РЕАКТИВЫ

Смесь для сжигания (хлорная кислота + азотная кислота). Смешивают 162 мл 70%-ной $HClO_4$ с 838 мл концентрированной HNOз.

Едкий натр, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г NaOH в 100 мл воды. Остальные реактивы те же, что и для определения растворенных неорганических ортофосфатов.

Серная кислота, концентрированная ч.д.а.

Разбавляют дистиллированной водой 310 мл концентрированной H_2SO_4 до объема 1л.

Персульфат аммония ч.д.а.

Едкий натр, 40%- ный раствор. Растворяют 40 г N aOH ч.д.а. в 100 мл дистиллированной воды.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А.

Определение с применением хлорной и азотной киспот для сжигания.

В чашку, стакан или колбу Эрленмейера из тугоплавкого стекла отбирают 50 мл тщательно перемешанной пробы или меньшее количество, доведенное до 50 мл дистиллированной водой. Прибавляют 20 мл смеси кислот для сжигания, нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока азотная кислота не улетучится и не начнут выделяться белые пары хлорной кислоты. Остаток в чашке должен составлять примерно 3 мл. После охлаждения прибавляют 5 мл дистиллированной воды и смесь снова кипятят до тех пор, пока не начнут выделяться белые пары хлорной кислоты.

После повторного охлаждения прибавляют примерно 20 мл дистиллированной воды и смесь немного кипятят. Содержимое чашки после охлаждения нейтрализуют раствором едкого натра и помещают в цилиндр емкостью 50 мл. Объем доводят дистиллированной водой до метки, затем продолжают определение растворенных неорганических ортофосфатов по варианту А.

Вариант Б.

Определение с применением персульфата аммония и серной кислоты для сжигания.

В колбу Эрленмейера отбирают 50 мл пробы, прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 0,4 г персульфата аммония. Раствор кипяпят до тех пор, пока в колбе не останется 10 мл раствора (не досуха!). После охлаждения прибавляют 1 каплю раствора фенолфталеина и раствор едкого натра до появления слабо – розовой окраски. Раствор обесцвечивают прибавлением нужного колличества 1 н раствора H_2SO_4 и далее продолжают, как указано в ходе определения растворенных неорганических ортофосфатов.

8. РАСЧЕТ

Содержание общего фосфора (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 50}{V},$$

где:

c- концетрация PO_4^{3-}, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл..

9. ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты округляют так же, как при определении растворенных неорганических ортофосфатов.

Şeful laboratoruluи Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova

R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ЖЕЛЕЗО
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

APA .02.20.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.20.05
ЖЕЛЕЗО

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет контролировать концентрацию ионов железа в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в ливневых стоках, сточных водах, а также в поверхностных водах с целью проверки соответствия качества воды значению ПДК = 0,05 мг/л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение основано на реакции сульфосалициловой кислоты с солями железа в щелочной среде с образованием желтого комплекса железа. Этим способом можно определить 0,1-10 мг/л железа.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Унифицированные методы исследования вод. ч. l, т. l,М.: 1987 с.284.
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.111.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Затруднения создаются собственной окраской пробы. Если она не устранена окислением, то проводят холостой опыт (окрашенную пробу обрабатывают так же, как при проведении анализа, но без добавления сульфосалициловой кислоты и полученную величину вычитают из полученного результата).

Определению мешают также более высокие концентрации алюминия и меди, которые, подобно железу, образуют цветные комплексы. В таких случаях следует применить какой-либо другой метод определения.

Мешающие влияние высокого содержания органических веществ и прочных

комплексных соединений железа устраняют следующим образом: 50 мл пробы выпаривают с l мл концентрированной серной кислоты и l мл концентрированной азотной кислоты до появления густых паров серной кислоты. Остаток в чашке растворяют добавлением 5 мл теплой разбавленной (1 :9) азотной кислоты, фильтруют и далее продолжают анализ, как указано в ходе определения (но без добавления азотной кислоты).

5. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр λ = 400-430 нм.
Кюветы с толщиной 20-50 мм.
Весы лабораторные ВЛР-200, допустимая погрешность определения ± 0,01 мг.
Колбы мерные на 100 мл.
Колбы конические на 250мл.
Пипетки мерные на 1 мл, 2 мл, 10 мл, 20 мл, 50 мл, 100 мл.
Мерный цилиндр на 100 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Хлорид аммония, примерно 2 н раствор. Растворяют 107 г HN_4CI ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 л.
Аммиак ч.д.а., разбавленный (1: 1) раствор.
Сульфосалициловая кислота ч.д.а., 20-% -ный раствор.
Азотная кислота ч.д.а., концентрированная.
Серная кислота ч.д.а., концентрированная.
Железо-аммонииные квасцы, стандартныи раствор. .
Основной раствор: железо-аммонийные квасцы г $HN_4Fe(SO_4)_2$ x $12H_2O$ ч.д.а.: 0,8634 г квасцов, предварительно высушенных в эксикаторе, помещают в мерную колбу на 1 л, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и дистилированной водой доводят объем до метки. 1 мл раствора содержит 0,100 мг железа.

Рабочий раствор: разбавляют 50,0 мл основного стандартного раствора до 500 мл дистиллированной водой. Каждый раз приготавливают свежий рабочий раствор. 1 мл раствора содержит 0,01 мг железа.

7 КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд мерных колб на 100 мл наливают 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0;20,0; 40,0; 60,0; 80,0;100,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует концентрациям 0,0; 0,1; 0,2;....10,0 мг железа в 1 л. В приготовленных таким образом растворах определяют железо описанным ниже способом.

8 ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 100 мл пробы или к меньшему ее количеству, содержащему 0,01-1,0 мг железа, прибавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до малого обьема. Затем ее разбавляют дистиллированной водой и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 100 мл. Фильтр промывают, а фильтрат в колбе доводят дистиллированной водой до объема около 90 мл. К обработанной таким образом пробе прибавляют 2 мл раствора хлорида аммония, 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 2 мл раствора аммиака. Объем доводят дистиллированной водой в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. Через 5 мин. измеряют оптическую плотность и из найденной величины вычитают значение оптической плотности холостого опыта, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По калибровочной кривой находят содержание железа.

9. РАСЧЕТ

Содержание железа (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 100}{V},$$

где:

c - концентрация железа, найденная по калибровочной кривой,в мг/л;

100 - объем, до которого разбавлена проба, в мл;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапозон в мг/л	0,10 - 2,0	2,0 -5,0	5,0 - 10,0	10 - 20
Округление в мг/л	0,1	0,2	0,5	1

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful sectiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МЕДЬ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ И КРАХМАЛОМ

APA .02.21.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.21.05
МЕДЬ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ И КРАХМАЛОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять наличие меди в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих электролитную медь, гальванических цехов различных предприятий.

Определяемая концентрация меди может быть от микрограммов до граммов в 1 л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на взаимодействии Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабо аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди жёлто - коричневого цвета.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1.Ю.Ю. Лурье . Унифицированные методы анализа. М.: Химия, 1974

2..Ю.Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия 1974

3. Унифицированные методы исследования качества вод, ч. 1, т. 1, М. 1987

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающее влияние железа (III) и жёсткости воды устраняется введением калия – натрия виннокислого (сегнетова соль).

Предел обнаружения 0,02 мг/л.

Диапазон измеряемых количеств Си - 1-30 мкг/л

5. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр (длина волны λ= 430 нм), кюветы с толщиной слоя, 20 мм.

Колбы мерные на 50 мл.
Пипетки мерные на 1 мл; 5 мл; 10 мл; 20 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Аммиак, водный раствор, готовят разбавлением 1 : 4 из 25% -ного NH_4OH.
Тартрат K-Na (сегнетова соль), 50%-ный раствор, в 50 мл H_2O растворяют 50 г сегнетовой соли.
Соляная кислота (1: 1).
Серная кислота (1: 5).
Крахмал 0,25%-ный раствор.
Персульфат аммония, $(NH_4)_2S_20_{8,}$ 5%-ный раствор.
N - диэтилдитиокарбамат Na, 0,1 %-ный раствор.
Стандартный раствор сульфата меди.
Основной раствор. Растворяют 1 г медной фольги или медной проволоки ч.д.а. в 10 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и выпаривают до появления паров серной кислоты. Обьем раствора доводят при 20^0C до 1 литра; 1 мл раствора содержит 1 мг меди. Срок хранения - 3 месяца.
Рабочий раствор. Разбавляют 100 мл основного раствора до обьема lл. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,01 мг меди.
Для построения калибровочного графика отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10; 20,0 мл стандартного рабочего раствора, что соответствует концентрации меди 0,0l; 0,2; 0,4; 1,0; 1,4; 2,0; 4,0 мг/л; обрабатывают как при анализе пробы.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колбу на 50 мл наливают 25 мл исследуемой пробы; если вода при отборе не была подкислена, то её подкислят 1-2 каплями HCI (1 : 1), затем последовательно прибавляют 1 мл раствора сегнетовой соли, 5 мл раствора NH_4OH, 1мл крахмала и 5мл раствора диэтилдитиокарбамата. После каждого добавления реактива раствор перемешивают.Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

8. РАСЧЁТ

Содержание меди (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \times 100}{V},$$

Где: A – содержание меди по калибровочному графику;
V - объём пробы, взятой на анализ.

Şeful laboratorului Ch. Copacinschi
Şefıl secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

НИКЕЛЬ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

APA .02.22.05.

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.22.05
НИКЕЛЬ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

1.0БЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов никеля в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, а также в сточных и поверхностных водах с целью выявления соответствия качества воды значению ПДК= 0,01 мг/л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Ионы никеля в слабоаммиачной среде в присутствии сильного окислителя вступают в реакцию с диметилглиоксимом с образованием комплексного соединения красного цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации никеля.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1, т. 1, М.: 1987 с.601
2. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с. 138.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ.

Железо, хром и медь перед определением необходимо удалить из раствора. Для удаления железа к 100 мл пробы приливают 2 мл 30% перекиси водорода, нагревают и осаждают гидроокись железа раствором аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают.

Хроматы и бихроматы восстанавливают несколькими каплями этилового спирта после подкисления пробы серной кислотой. Хром (III) затем удаляют, осаждая его разбовленным (1 : 4) раствором аммиака. Если присутствуют только ионы хрома (III) , осаждают сразу раствором аммиака и отфильтровывают выпавший осадок.

Медь осаждают пропусканием сероводорода в пробу, подкисленную соляной кислотой до pH 2. Осадок отфильтровывают, а сероводород удаляют из раствора кипячением.

4. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр (λ = 540 нм).
Кюветы с толщиной слоя 10-50 мм
Мерные колбы на 100мл.
Пипетки мерные на 2 мл, 5 мл, 10 мл.

5. РЕАКТИВЫ

Бром, насыщенный водный раствор.
Аммиак ч.д.а., концентрированный раствор.
Диметилглиоксим, 1,2 % - раствор. Растворяют 1,2 г натриевой соли диметилглиоксима ч.д.а. в 100 мл этилового спирта (96%).
Сульфат никеля стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 1,000 г никелевой проволоки ч.д.а. в 15 мл примерно 35% - ной азотной кислоты ч.д.а., добавляют 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты ч.д.а. и выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Осадок растворяют и раствор доливают дистиллированной водой до 1 л при 20^0С. 1 мл раствора содержит 1 мг никеля.

Рабочий раствор 1. Разбавляют 25,0 мл основного стандартною раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,025 мг никеля.

Рабочий раствор 2. Разбавляют 100 мл рабочего раствора 1 до 500 мл дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,005 мг никеля.

6. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В мерные колбы емкостью 100 мл отмеряют 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50.0 мл рабочего стандартного раствора 2 и разбавляют каждый раствор дистиллированной водой примерно до 50 мл. Эти стандартные растворы обрабатывают ниже описанным способом. В измеренные значения оптической плотности вводят поправку на холостой опыт и строят график в координатах оптическая плотность –концентрация никеля.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В мерную колбу емкостью 100 мл отмеряют 50 мл пробы, в случае необходимости предварительно разбавленной или сконцентрированной так, чтобы в этом объеме содержалось 0,01 - 0,25 мг никеля. Прибавляют 10 мл насыщенного раствора брома и смесь перемешивают. Затем прибавляют 12 мл раствора аммиака, 4 мл раствора диметилглиоксима и доливают дистиллированной водой до метки. Одновремено проводят холостой опыт с 30 мл дистиллированной воды. Из величины оптической плотности пробы вычитают величину оптической плотности холостого

опыта и по калибровочной кривой находят содержание никеля.

8. РАСЧЕТ

Содержание никеля (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 100}{V},$$

где,

C - концентрация никеля, найденная по калибровочной кривой, мг/л;
100 - объем, до которого разбавлена проба, мл;
V - объем пробы, взятой для определения, мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,20 - 0,50	0,50 - 1,0	1,0 - 2,0	2,0- 5,0
Округление в мг/л	0,2	0,5	1,0	2,0

Более высокие и низкие концентрации округляются так же.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

НАТРИЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.23.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.23.05
НАТРИЙ

ПЛАМЕННО - ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию ионов натрия в поверхностных и сточных водах, а также в местах загрязнения вод стоками с разрушенных складов химических удобрений и химикатов.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Соединения щелочных металлов обладают высокой способностью при испарении окрашивать пламя вследствие эмиссии излучения. Полученный спектр характерен для соответствующего элемента. Пробу воды в течение определенного промежутка времени распыляют над равномерными несветящимся пламенем. В испускаемом свете выделяют с помощью светофильтра, решетки или призмы, характерную для натрия спектральную линию при длине волны λ=589 нм. Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого элемент,измеряется с помощью фотоэлектрического приемника излучения.

Пламенная фотометрия применяется для исследования всех природных, промышленных и хозяйственно - бытовых сточных вод. Щелочные металлы могут быть определены этим способом в концентрациях менее 0,1 мг/л. Метод пригоден для непосредственного определения от 0,1 до 10 мг Na в 1 л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.l. т.l. М.: 1987. с. 533
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.134

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают калий, если его концентрация превышает концентрацию натрия, и кальций, если отношение Ca^{2+} : Na^{+} составляетболее 10 : 1. Влияние эмиссии этих элементов может быть наиболее эффективно снижено с помощью других щелочных и щелочно-земельных металлов путем добавления раствора хлорида

цезия и нитрата алюминия в качестве спектроскопического и физического буфера (буфер излучения). Кроме того, влияние этих катионов может быть учтено построением калибровочных кривых с добавлением определенных количеств K^+ и Ca^{2+}. Для исключения мешающих влияний часто рекомендуют метод добавления стандарта, при котором в анализируемый раствор неизвестной концентрации и с эмиссией 1 добавляется известное количество «а» определяемого элемента и по повышению эмиссии от 1_x до 1_{x+a} определяется начальное содержание х.

$$x = \frac{a \times 1_x}{1_{x+a} - 1}$$

Белок и сахар и подобные им вещества приводят в высоких концентрациях к закупориванию распылителя. При значительном содержании органических веществ в пробе рекомендуют удаление их с помощью дымящей концентрированной азотной кислоты (в отношении 1 : 1 к объему пробы), перевода осадка разбавленную соляную кислоту и фильтрации. Во время работы неоходимо особенно тщательно следить за чистотой.

5. АППАРАТУРА

Пламенный фотометр с фильтром (решеткой или призмой) для выделения соответствующей длины волны λ=589 нм, снабженный необходимыми принадлежностями.

Мерные пипетки на 5 мл; 10 мл.

Мерные колбы на 50 мл; 500 мл.

Мерные цилиндры на 50 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Основной стандартный раствор: 0,1 мг Li, Na , К в 1 мл . 0,5447 г Li_2CO_3, высшенного при 105^0С суспендируют в литровой мерной колбе дистиллированной водой и растворяют добавлением 1 н раствора HCl. После удаления CO_2 с помощью нагревания и охлаждения до 20^0С, добавляют 0,1907 г KCl, высушенного при 105^0С, и 0,2542 NaCl (также высушенного при 105^0С). Затем растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л. После перемешивания раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Спектроскопический буферный раствор. 50 г CsCl и 250 г Al (NOз)з х $9H_2O$, не содержащих щелочных металлов, растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

Рабочий раствор. 10 мг Li+, Na+, К+ /л; 25 г Al (NOз)з /л; 5 г CsCl/л. По 50 мл исходного щелочного раствора и 50 мл буферного раствора отмеряют пипеткой в мерную колбу на 500 мл и доводят водой до метки.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К отфильтрованной анализируемой пробе воды объемом не более 40 мл с содержанием определяемого щелочного металла до 10 мг/л добавляют 5 мл буферного раствора и доводят объем дистиллированной водой до 50 мл. Определение проводят при соответствующей длине волны и при оптимальных рабочих условиях применяемого прибора, которые устанавливают перед построением калибровочной кривой с помощью стандартного щелочного раствора (оптимальное значение измерения). Вследствие того, что используемый хлорид цезия и особенно нитрат алюминия постоянно содержат незначительные количества щелочных загрязнений, рекомендуется компенсировать пламенно - фотометрический фон с помощью распыления холостого раствора.

8. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

Результат получают с помощью построения при тех же условиях калибровочной кривой для концентраций от 0 до 10 мг щелочного металла в 1 л. Для этого приведенные ниже объемы исходного щелочного раствора и спектроскопического буферного раствора доводят бидистиллированной водой до 100 мл, и содержание щелочного металла измеряют в соответствии с инструкцией к данному прибору.

ТАБЛИЦА

	Исходный щелочной раствор мл/100 мл	Буферный раствор в мл/100 мл	Концентрация		
			Li^+,Na^+,K^+, в мг/л	CsCl, в г/л	Al(NOз)з, в г/л
Контрольный раствор	10,0	10,0	10,0	5	25
Раствор 1	8,0	10,0	8	5	25
Раствор 2	6,0	10,0	6	5	25
Раствор 3	4,0	10,0	4	5	25
Раствор 4	2,0	10,0	2	5	25
Холостой раствор	0,0	10,0	0	5	25

После проведения калибровки, особенно при серийных анализах, проверяют правильность калибровочной кривой всех пяти проб с помощью измерения распыляемого щелочного раствора; между отдельными пробами проверяют «нулевое значение», измеряя холостой раствор, и при необходимости вносят поправку.

9. РАСЧЕТ

Содержание ионов натрия (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 50}{V},$$

где:

c- концентрация натрия, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

V -объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг Na^+/л	до 10	от 10 до 20	свыше 20
Округление в мг/л	0,1	0,5	1

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

КАЛИЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.24.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.24.05
КАЛИЙ

ПЛАМЕННО - ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять концентрацию ионов калия в поверхностных и сточных водах, а также в местах загрязнения вод стоками с разрушенных складов химических удобрений.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Интенсивность полученного света измеряется в характерной для калия спектральной области при λ =768 нм. Пламенно – фотометрическое определение калия, по сравнению с натрием, более чувствительно к помехам. Так натрий и кальций мешают в тех случаях, когда содержаниае натрия выше содержания калия и отношение кальций: калий более 10 : 1. Эти помехи могут быть снижены, если использовать приведенное для натрия универсальное руководство к пламенно - фотометрическому определению щелочных металлов при добавлении раствора хлорида цезия и нитрита алюминия в качестве спектроскопического буфера.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод.. ч.1. т.1. М.: 1987 стр. 354
2. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.1l6

4. АППАРАТУРА

Пламенный фотометр с фильтром (решеткой или призмой) для выделения соответствующей длины волны λ = 768 нм, снабженный необходимыми принадлежностями.
Колбы мерные на 50 мл; 100 мл; 500 мл .
Пипетки мерные на 5 мл; 25 мл; 50 мл.
Сушильный шкаф t = 105^0C $\pm$ 1^0C.
Термометр лабораторный от 0^0C до 140^0C $\pm$ 1^0C.

5. РЕАКТИВЫ

Основной стандартный раствор: 0,lмг Li, Na, К в 1мл. 0,5447 Li_2CO_3 высушенного при 105^0C, суспендируют в литровой мерной колбе дистиллированной водой и растворяют добавлением 1н раствора HCI. После удаления CO_2 с помощью нагревания и охлаждения до 20^0C, добавляют 0,1907 г KCI, высушенного при 105^0C , и 0,2542 г NaCI (также высушенного при 105^0C). Затем растворяют в бидистиллированной воде, доводят объем в колбе до 1 л. После перемешивания раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Спектроскопический буферный раствор: 50 г $CsCI_2$ и 250 г AI(NOз)з х $9H_2O$, не содержащих щелочных металлов, растворяют в бидистиллированной воде и доводят до 1 л.

Рабочий раствор: по 10 мг Li+, Na+, К+ растворяют в 1 л; 25 г A1(NOз)з/ л ; 5г $CsCI_2$ /л. По 50 мл исходного щелочного раствора и 50 мл буферного раствора отмеряют пипеткой в мерную колбу на 500 мл и доводят водой до метки.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К отфильтрованной анализируемой пробе воды объемом не более 40 мл с содержанием определяемого щелочного металла до 10 мг/л добавляют 5 мл буферного раствора и доводят объем дистиллированной водой до 50 мл. Определение проводят при соответствующей длине волны и при оптимальных рабочих условиях применяемого прибора, которые устанавливают перед построением калибровочной кривой с помощью стандартного щелочного раствора (оптимальное значение измерения). Вследствие того, что используемый хлорид цезия и особенно нитрат алюминия постоянно содержат незначительные количества щелочных загрязнений, рекомендуется компенсировать пламенно - фотометрический фон с помощью распыления холостого раствора.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

Результат получают с помощью построения при тех же условиях калибровочной кривой для концентраций от 0 до 10 мг щелочного металла в 1 л. Для этого приведенные ниже объмы исходного щелочного раствора и спектроскопического буферного раствора доводят дистиллированной водой до 100 мл, и содержание щелочного металла измеряют в соответствии с инструкцией к данному прибору.

ТАБЛИЦА

	ИСХОДНЫЙ щелочной раствор мл/100 мл	Буферный раствор) мл/100 /мл	Концентрация Li, Na, K , мг/л	Концентрация $CsC1_2$, г/л	Концентрация AI(NOз)з,г/л
Контрольный раствор	10,0	10,0	10,0	5	25
Раствор 1	8,0	10,0	8	5	25
Раствор 2	6,0	10,0	6	5	25
Раствор 3	4,0	10,0	4	5	25
Раствор 4	2,0	10,0	2	5	25
Холостой раствор	0,0	10,0	0	5	25

После проведения калибровки, особенно при серийных анализах проверяют правильность калибровочной кривой всех пяти проб с помощью измерения распыляемого щелочного раствора; между отдельными пробами проверяют "нулевое значение", измеряя холостой раствор, и при необходимости вносят поправку.

8. РАСЧЕТ

Содержание калия (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 50}{V},$$

где:

C - концентрация калия, найденная по калибровочной кривой, мг/л;
V - объем пробы, взятой для определения, мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг K^+/л	до 10	от 10 до 20	свыше 20
Округление в мг/л	0,1	0,5	1

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L.Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ХРОМ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ
АРА .02.25.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-25-05
ХРОМ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов хрома в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в сточных и ливневых водах, а также в поверхностных водах с целью выявления соответствия качества воды значению ПДК

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Хроматы и бихроматы реагируют в кислой среде с дифенилкарбазидом с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета, пригодного для колориметрирования. Хром (VI) определяют непосредственно (вариант А). Общее содержание хрома определяют после окисления персульфатом в кислой среде (вариант Б). Содержание хрома (III) находят по разности между результатами определений, проведенных по вариантам А и Б. При высоком содержании кальция содержание хрома определяют по варианту Б. По описанной методике можно определить хром в неразбавленной пробе при содержании его от 0,05 до 1,0 мг в 1 л воды.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. l.т. l.М.: 1987 с.1132.
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промыщленных сточных вод. М.: Химия. 1984 с.152.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают присутствующие в высоких концетрациях (свыше 200 мг/л Hg^{2+} - ионы). С дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор также ванадий и молибден (VI), но они обычно отсутствуют в воде.

Мешает определению также железо (1 мг/л), образующее с этим реактивом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желто - бурый цвет. Влияние железа можно частчно устранить добавлением фосфорной кислоты, что предусматривается

в ходе определения. В присутствии больших количеств марганца при окислении персульфатом осаждается гидроокись марганца, каторую в таких случаях отфильтровывают через стеклянную фильтрующую пластинку или через стеклянную вату.

При определении хрома (VI) на результаты может повлиять то обстоятельство, что хромат или бихромат могут окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в интервале времени между отбором пробы и её анализом. В подобных случаях хром определяют непосредственно после отбора пробы.

В водах с высоким содержанием растворённых веществ могут оказывать мешающее влияние повышенные концентрации кальция, которые при использовании серной кислоты в ходе определения дают помутнение, вызванное выделением сульфатов. В таких случаях рекомендуется применять вариант Б, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту.

В нейтральных или щелочных водах раздельное определение хрома (VI) и хрома (III) затруднено тем, что при подкислении таких водб если они (как это обычно бывает) содержат восстановители: соли железа (II), сульфиды, многие органические вещества и т.п., происходит восстановление хрома (VI) до хрома (III).

В водах, окрашеных органическими веществами, фотометрически определить хром (VI) трудно даже тогда когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому определяют только общее содержание хрома.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм).
Кюветы с толщиной слоя 10- 50 мм.
Мерные колбы на 100 мл, 500 мл, 1000 мл.
Мерные пипетки на 1 мл, 5 мл, 10 мл, 25 мл, 50 мл.
Весы лабораторные ВЛР- 200, точность взвешивания ± 0.01 мг.

6. РЕАКТИВЫ

Для приготовления реактивов рекомендуется применять бидистиллят, полученный в стеклянном приборе. Можно также пользоваться дистиллированной водой, полученной в стеклянном приборе.

Едкий натр ч.д.а, 1 мол/л раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Серная кислота ч.д.а, 0,1 н раствор. Приливают 28 мл концентрированной H_2SO_4 ч.д.а к 500 мл дистиллированной воды и доводят объем до 1 л.

Серная кислота ч.д.а, разбавленная (1: 1).

Фосфорная кислота ч.д.а, концентрированная.

Дифенилкарбазид, 1,0% - ный раствор в этиловом спирте. Растворяют 0,5 г дифенилкарбазида ч.д.а в 50 мл спирта. Раствор хранят в коричневой склянке. Если раствор при стоянии окрасился, он для использования не пригоден.

Персульфат аммония ч.д.а, 0,2% - ный раствор, свежеприготовленный.

Трихлоруксусная кислота , 1 н раствор. Растворяют 163,4 г трихлоруксусной

кислота в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л этой же водой.

Бихромат калия, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 2,8285 г $K_2Cr_20_7$ ч.д.а, высушенного при 105°С, в дистиллированной воде и доводят объем при 20°С до 1 л. 1 мл раствора содержит 1 мг Cr^{6-}.

Рабочий раствор 1. Разбавляют 25,0 мл основного раствора дистиллированной водой и доводят объем до 500 мл. 1 мл содержит 0,05 мг Cr^{6-}.

Рабочий раствор 2. Разбавляют 20,0 мл рабочего раствора 1 дистиллированной водой до 500 мл.; п Cr^{6-}.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд мерных колб емкостью 100 мл отмеривают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл рабочего стандартного раствора 2. После доведения объемов до 100 мл получают серию стандартов с концентрациями хрома: 0,00; 0,02; 0,04;...; 1,0 мг в 1 л. Затем проводят определение по варианту А. Из полученных значений опти--ческой плотности вычитают величину оптической платности холостого определения и по полученным величинам строят график в координатах оптическая плотность - концентрация хрома.

8.ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А.
Определение шестивалентного хрома.

В мерную колбу емкостью 100 мл помещают такой объем прозрачной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,005 до 0,1 мг хрома. Пробу нейтралируют 1 н раствором едкого натра или 0,1 н раствором серной кислоты. Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельные порции пробы. Затем приливают 1 мл серной кислоты (1:1), 0,3 мл фосфорной кислоты, доводят объем дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают. Добавляют 2 мл раствора дифенилкарбазида и снова перемешивают, спустя 5-10 минут измеряют оптическую плотность. Затем вычитают из полученной величены оптическую плотность холостого определения и по калибровачной кривой находят содержание хрома.

Вариант Б.
Определение общего содержания хрома.

100 мл первоначальной, разбавленной или сконцентрированной выпариванием пробы, содержащей в этом объеме от 0,005 – 0,1 мг хрома, нейтрализуют 1 н раствором едкого натра или 0,1 н серной кислота. Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельные порции пробы. Затем приливают 0,3 мл 0,1 н раствора серной кислоты и 5-10 мл раствора персульфата аммония и кипятят раствор 20-25 минут (весь персульфат должен разложиться, так как следы его мешают последующему определению). Раствор выпаривают примерно до 50 мл, перено-

сят в мерную колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ по варианту А.

9. РАСЧЕТ

Содержание хрома (VI) и общее содержание хрома (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 100}{V},$$

где:

C - концентрация хрома, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

100 - объем, до которого разбавлена проба, в мл;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬ ТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,005-0,100	0,10-0,20	0,20-0,50	0,50-1,0
Округление в мг/л	0,005	0,01	0,02	0,05

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ФЕНОЛЫ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С 4-АМИНОАНТИПИРИНОМ

APA .02.26.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ФЕНОЛЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С 4-АМИНОАНТИПИРИНОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет контролировать концентрацию фенола в сточных водах предприятий деревоперерабатывающий, мебельной, лакокрасочной промышлености, производства печатных плат, также в поверхностных, сточных водах.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Летучие фенолы, кроме п-крезола и других фенолов, замещенных в пара-положении, реагируют с 4-аминоантипирином (l-фенил-2,3-диметил- 4-аминопиразолон) при pH 10,0 ± 0,2 в присутствии феррицианида калия с образованием красных антипириновых красителей, которые экстрагируют хлороформом. Этим методом можно определить концентрациифенолов от сотых долей миллиграмма до целых миллиграммов в 1 л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1.т.1.М.: 1987 с.102З
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.374

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению летучих фенолов мешает сероводород. Мешающее влияние его может быть устранено перегонкой пробы.

Значение pH является важным фактором при определении фенолов с применеиием 4-аминоантипирина. Для правильного определения следует поддеживать pH в пределах 10,0 ± 0,2. Добавление хлорида аммония к смеси препятствует понижению pH после введенния растворов 4-аминоантипирина и феррицианида калия. Если pH превышает 10,2 то наблюдаются значительные колебания в интенсивности окраски. При более высоких или более низких значениях pH другие вещества (анилин, кетоны) также дают окраску с 4-аминоантипирином.

5. АППАРАТУРА

Установка для перегонки, состоящая из колбы для перегонки емкостью 1000-1500 мл, насадки с делительной воронкой и каплеуловителем, шарикового холодильника длиной 300 мм с длинным концом.

Фотометр, синий светофильтр (λ = 460 нм).

Кюветы с толщиной слоя 50 мм.

pH-метр, стеклянный электрод.

Мерные колбы на 100 мл, 500 мл.

Мерные стаканы на 500 мл, 1000 мл.

Мерные пипетки на 5 мл, 10 мл.

Мерный цилиндр на 20 мл.

Секундомер.

6. РЕАКТИВЫ

4-аминоантипирин, 2%-ный раствор. Растворяют 2,0 г 4-аминоантипирина в дистиллированной воде и объем доводят до 100 мл. Раствор пригоден для применения в течение недели.

Феррицианид калия, 8 % - ный раствор. Растворяют 8 г Кз $[Fe(CN)_6]$ ч.д..а. в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл. Раствор пригоден для применения в течение недели, при разложении темнеет.

Персульфат аммония, 20%-ный раствор, нейтрализованный концентрированным раствором аммиака по лакмусовой бумажке.

Хлорид аммония, 5% - ный раствор. Растворяют 50 г NH_4Cl ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Аммиак ч.д.а., концентрированной раствор.

Хлороформ ч.д..а.

Фенол, стандартный раствор.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд мерных колб емкостью 500 мл вводят 0 - 1,0 мг фенола в 1 л и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученные стандартные растворы обрабатывают описанным ниже способом (без дистилляции). Находят разность значений оптической плотности полученных растворов и холостого раствора и строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Перегоняют отмеренное количество пробы (не более 500 мл) после прибавления 5 мл 10%-ного раствора сульфата меди и 10 мл 10%-ного раствора фосфорной кислоты. Консервированные пробы следует нейтрализовать. Объем дистиллята должен быть тот же, что и объем пробы, взятой для перегонки. Объем смеси в перегонной колбе не должен быть меньше 500 мл.

Аликвотную часть (или все количество дистиллята, если содержание фенола не превышает 0,05 мг) разбавляют дистиллированной водой до 500 мл и переливают в стакан емкостью 1 л. В другой стакан отмеривают 500 мл дистиллированной воды для холостого опыта.

В оба стакана прибавляют по 10 мл раствора хлорида аммония и концентрированным раствором аммиака доводят значение pH смеси до 10,0 ± 0,2. Обычно для этого достаточно 3,5 - 5,0 мл.

Смесь перемешивают и прибавляют 3,0 мл раствора 4 - аминоантипирина. После повторного перемешивания прибавляют 3 мл раствора феррицианида калия, снова тщательно перемешивают и оставляют на 3 мин. в покое. Затем сразу же экстрагируют 3 раза хлороформом: первый добавляют 15 мл, второй - 10 мл и третий раз - 5 мл хлороформа. Хлороформные экстракты сливают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем до метки чистым хлороформом. Измеряют оптическую плотность хлороформного экстракта и из найденного значения вычитают значение ее для холостого опыта, проведенного таким же способом, но с дистиллированной водой.

9. РАСЧЕТ

Содержание летучих фенолов (в расчете на фенол) (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times У_2 \times 500}{У_1 \times V_з},$$

где:

c - концентрация фенола, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

V_1 - объем пробы, взятой для определения, в мл;

$У_2$ - общий объем дистиллята, в мл;

Vз - объем дистиллята, взятого для экстракции, в мл;

500 - объем, до которого разбавлена проба, в мл.

10. ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определений округляют до 0,005 мг фенола.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ЦИНК
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С ДИТИЗОНОМ

APA .02.27.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.27.05
ЦИНК

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИТИЗОНОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов цинка в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в сточных и ливневых водах, а также в поверхностных водах с целью выявления соответствия качества воды значению ПДК = 0,01 мг/л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Ионы цинка можно экстрагировать из водного раствора раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Образующийся комплекс дитизона с цинком имеет красный цвет, и интенсивность окраски пропорциональна концентрации цинка. Цинк вступает в реакцию с дитизоном количественно в интервале значений pH 4-7. В этой среде с дитизоном реагируют также медь, кадмий, свинец, никель, кобальт, висмут, таллий, индий, ртуть, серебро, золото и палладий. Чтобы устранить мешающие влияния этих элементов, экстракцию проводят при pH - 5 с добавлением тиосульфата натрия. В таких условиях с дитизоном помимо цинка реагирует только двухвалентное олово. В обработанной пробе можно определить 0,005-0,030 мг цинка.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1.т.1. М.: 1987 с.1194
2. Ю. Ю .Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.161

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающее влияние большинства металлов устраняют обработкой пробы до экстрагирования, как это предусмотрено в ходе определения. В присутствии мешающих катионов в концентрациях, превышающих 0,5 мг в обработанной пробе, надо прибавить большее количество маскирующего реактива.

Олово (II) окисляется кипячением пробы с 0,5 мл 30 %-ной перекиси водорода. Очень важно затем полностью удалить кипячением избыток перекиси водорода.

После окисления пробу фильтруют и обрабатывают описанным ниже способом.

В пробе не должны присутствовать вещества, окисляющие дитизон с образованием окрашенных соединений. Так реагируют, например, хлор, бром, иод, перекиси, железо (III) и т.д. Свободные галогены удаляют из раствора кипячением, железо осаждают в щелочной среде едким натром и отфильтровывают. После фильтрования пробу нейтрализуют и обрабатывают указанным ниже способом.

Окрашенные вещества, экстрагируемые четыреххлористым углеродом, предварительно удаляются повторной экстракцией чистым растворителем. Последний экстракт должен быть бесцветным. Только после этого экстрагиуют раствором дитизона.

Большее количества органических веществ могут помещать экстрагированию и вызвать помутнение четыреххлористого углерода. Такие пробы минерализуют выпариванием с 1 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл концентрированной азотной кислоты и 0,5 мл 30 %-ной перекиси водорода. Остаток после разложения растворяют в дистиллированной воде.

Высокая чувствительность дитизонового метода требует, чтобы при работе с этим реактивом соблюдались определенные правила, особенно необходимы высокая степень чистоты применяемых реагентов, точное отмеривание реактивов и соблюдение одинакового хода определения в холостом опыте. Необходимо до минимума сократить расход реактивов, добавляемых при анализе (например, вместо нейтрализации сильнокислых вод лучше пробу полностью выпарить, а остаток растворить в дистиллированной воде; иногда прибавляют минимальное количество кислоты).

Посуду для анализа следует тщательно промывать разбавленной азотной кислотой и раствором дитизона. Чистоту посуды, особенно делительных воронок, конролируют добавлением малого количества разбавленного раствора дитизона. Зеленая окраска последнего не должна изменяться.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр (λ = 530 нм).
Кюветы с толщиной слоя 5 -10 мм.
Мерные колбы на 100 мл, 200 мл и 1000 мл.
Мерные цилиндры на 10 мл, 20 мл.
Делительные воронки на 250 мл.
Мерные пипетки на 5 мл, 10 мл, 20 мл, 50 мл.
Фильтровальная бумага «синяя лента» .
Весы лабораторные ВЛР-200.

6. РЕАКТИВЫ

Дистиллированная вода. Для приготовления реактивов и разбавления проб воду нужно перегнать в стеклянном приборе.

Ацетат натрия, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г $CH_3COONa \times 3H_2O$ ч.д.а. в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл.

Маскирующий раствор:

а) растворяют 0,15 г $((NH_4)_2\ C_2O_4$ х H_2O ч.д..а., 1,5 г KCN ч.д..а. и 24 г CH_3COONa х $3H_2O$ ч.д.а. в 200 мл дистиллированной воды, затем добавляют 10 мл 2 н раствора NH_4OH (2,8 мл концентрированного раствора NH_4OH ч.д.а. в 100 мл раствора) и 70 мл 1 н раствора HCl (7 мл концентрированной HCl ч.д.а. в 70 мл раствора);

б) растворяют 120 г $Na_2S_20_3$ х $5H_2O$ в 200 мл дистиллированной воды.

Оба раствора соединяют и разбавляют водой до 1 л.

Четыреххлористый углерод ч.д.а. или очищенный перегонкой.

Дитизон, раствор для экстрагирования.

Основной раствор. 50 мг дитизона растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода в делительной воронке, добавляют 200 мл дистиллированной воды и 5-10 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а. Смесь тщательно перемешивают в течение 2 мин. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливают. В делительную воронку прибавляют 20 мл четыреххлористого углерода, смесь немного взбалтывают, дают постоять и снова сливают слой органического растворителя. Трубку воронки высушивают фильтровальной бумагой, в воронку добавляют 200 мл четыреххлористого углерода и разбавленную соляную кислоту до явно кислой реакции. Смесь встряхивают до тех пор, пока выделенный дитизон не перейдет в четыреххлористый углерод. Слой растворителя сливают в другую воронку и трижды промывают порциями по 50 мл дистиллированной воды. Затем раствор дитизона переливают в коричневую склянку и осторожно наливают сверху 0,5%-ный раствор серной кислоты, содержащий 0,5% сернокислого гидразина NH_2NH_2 х H_2SO_4.

Раствор хранят на холоду в темном помещениии. Он устойчив в течение нескольких месяцев.

Рабочий раствор. К одной объемной части основного раствора добавляют девять объемных частей четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной бутыли на холоду; он устойчив примерно одну неделю.

Промывной раствор (фосфат натрия + сульфид натрия). 6 г Na_2HPO_4 х 12 H_2O ч.д.а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды, pH раствора доводят до 11 добавлением 5 н раствора NaOH. Затем добавляют 10 мл 0,25 н раствора сульфида натрия, полученного пропусканием сероводорода в 0,25 н раствор едкого натра (10 г NaOH в 1 л дистиллированной воды). pH этого раствора доводят до 8. Раствор сульфида применяют только свежеприготовленный.

Сульфат цинка, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 1,000 г цинка ч.д.а. в 10 мл концентрированной азотной кислоты ч.д.а., добавляют 5 мл серной кислоты и выпаривают на водяной бане до появления белых паров SO_2. Затем разбавляют дистиллированной водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 1,0 мг цинка.

Рабочий раствор 1. Смешивают 25 мл основного раствора с 5 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,025 мг цинка.

Рабочий раствор 2. К 20,0 мл рабочего раствора 1 прибавляют 5 мл серной кислоты и доливают до 1 л дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содеожит 0,0005 мг цинка.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В делительные воронки отмеряют 0,00; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 мл рабочего стандартного раствора 2, что соответствует после дополнения до 100 мл концентрациям 0,00; 0,050; 0,10;...; 0,30 мг цинка в 1 л. Стандартные ратворы обрабатывают описанным ниже способом, измеряют значение оптической плотности, вводят поправку на холостое определение и строят график в координатах оптическая плотность - концентрация цинка.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В делительную воронку помещают 100-200 мл пробы, в случае необходимости предварительно разбавляя ее или упаривая, чтобы содержание цинка в этом объеме оказалось в пределах 0,005-0,03 мг. Затем прибавляют1 мл концентрированной соляной кислоты ч.д.а., не содержащей цинка. Добавляют раствор ацетата натрия ч.д.а. до pH 5 (проверяют индикаторной бумажкой) и 20 мл маскирующего раствора. После перемешивания экстрагируют цинк 50,0 мл рабочего раствора дитизона. Встряхивают до тех пор, пока окраска раствора не перестанет изменяться. Если экстракт окрашен в интенсивно-фиолетовый или даже в красный цвет, экстракцию повторяют с меньшим объемом пробы. После полного разделения слоев сливают экстракт в другую делительную воронку, добавляют 10 мл промывного раствора, 15 мл дистиллированной воды и встряхивают до полного удаления дитизона из слоя четыреххлористого углерода (исчезновение зеленой окраски). После полного разделения слоев сливают слой органического растворителя в кювету (трубку делительной воронки предварительно высушивают фильтровальной бумагой). Если раствор четыреххлористого углерода окажется мутным, его фильтруют через маленький сухой бумажный фильтр. Первые 5 мл фильтрата отбрасывают, а остальные собирают в кювету и измеряют оптическую плотность. Одновременно проводят холостой опыт со 100 мл дистиллированной воды, вводят поправку и по калибровочной кривой находят содержание цинка.

8. РАСЧЕТ

Содержание цинка (X) в мг/л определяют по формуле:

$$X = \frac{c \times 100}{V},$$

где:

c - концентрация цинка, найденная по калибровочной кривой, в мг/л
100 - объем стандартного раствора, в мл;
V -объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,010-0,050	0,050-0,100	0,10-0,20	0,20-0,50
Округление в мг/л	0,002	0,005	0,01	0,01

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A **M O L D O V A**

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

SCURGERI DE APE METEORICE.
Prelevarea şi analiza probelor

APA .02.28.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 **Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ** în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

APA-02.28.05

Scurgeri de ape meteorice. Prelevarea şi analiza probelor.

1. Noțiuni generale

1.1.Scurgerile de ape meteorice provin din precipitații atmosferice, ce sunt colectate la locul de cădere a lor.

1.2.Scurgerile din teritoriul întreprinderilor nu sunt monitorizate de laboratoare departamentale deşi există metode de prelevare a probelor, analiză şi normative ce reglementează aceste scurgeri.

1.3. Odată cu dezvoltarea aşezărilor umane se majorează atât volumul cât şi cantitatea de poluanți în scurgerile de ape meteorice (produse petroliere, suspensii, poluanți organici).

1.4.Secificul formării pe parcursul anului în perioada rece (topirea zăpezii) şi caldă a scurgerilor de ape meteorice, care se manifestă prin spontanietate (averse), variație a intensității şi a conținutului de poluanți specifici şi totodată lipsa aparatelor automate pentru măsurare, prelevare şi analiză a probelor, complică observațiile asupra acestor scurgeri.

1.5.Metodica de față este necesară pentru evaluarea poluanților în scurgerile de ape meteorice de la întreprinderi şi aşezări umane cu (sau fără) rețele de canalizare.

1.6.Cantitatea apelor meteorice se determină în baza datelor Serviciului de Stat „Hidrometeo”

2. Scopul normativului.

2.1.Scopul normativului este controlul componenței chimice a scurgerilor apelor meteorice din teritoriul întreprinderilor, organizațiilor şi

aşezărilor umane, ce influenţează negativ asupra mediului înconjurător.

2.2.Întreprinderile şi aşezările umane, din treritoriul căror se scurg ape meteorice se împart în cinci tipuri:

2.2.1. Întreprinderi şi orgasnizaţii, care dispun de staţii de epurare a apelor meteorice cu funcţionare suficientă;

2.2.2. Întreprinderi şi organizaţii, care dispun de staţii de epurare a apelor meteorice cu funcţionare insuficientă;

2.2.3. Întreprinderi şi organizaţii, care dispun numai de reţea de canalizare a scurgerilor de ape meteorice;

2.2.4. Întreprinderi şi organizaţii, care nu dispun de reţea de canalizare a scurgerilor de ape meteorice;

2.2.5. Aşezări umane sau o parte a acestora cu (sau fără) reţea de canalizare a scurgerilor de ape meteorice.

3. Inspectarea teritoriului.

3.1.Înainte de prelevarea probelor se inspectează teritoriul întreprinderilor, orgasnizaţiilor şi aşezărilor umane, care include informaţia privind:

3.1.1.Starea tehnică a reţelelor de canalizare a apelor meteorice, formele de relief a teritoriului, suprafaţa acoperită cu beton şi cu sol deschis, suprafeţe înverzite.

3.1.2.Se determină starea tehnică a construcţiilor şi căile posibile de pătrundere în teritoriul dat a altor scurgeri de tranzit.

3.1.3.Prin controlul, în baza proiectului, se determină gradul de cuprindere a teritoriului întreprinderii cu reţea de canalizare a scurgerillor de ape meteorice.

3.1.4.Se determină vizual starea sanitară şi ecologică a teritoriului, existenţa gunoiştilor şi altor surse de poluare a scurgerilor de ape meteorice.

4. Prelevarea probelor de apă.

4.1.Prelevarea probelor de apă la întreprinderi, organizații, aşezări umane se va efectua în exclusivitate numai în prezența inspectorilor de Stat pentru ecologie.

4.1.1.La întreprinderi, organizații, care dispun de stații de epurare locale, probele de apă se prelevează în perioada topirii intense a zăpezii sau după căderea ploilor. Locurile de prelevare se amenajează, cu acordul autorităților de protecție a mediului, la intrare şi la ieşire din stația de epurare, în ultima fîntînă de supraveghere, sau la ieşire din teritoriul inspectat.

4.1.2.La întreprinderile care dispun numai de rețea de canalizare a scurgerilor apelor meteorice, fiind deversate fără epurare în colectorul orăşenesc, probele de apă se vor preleva din ultimul cămin de recpeție la toate ieşirile de ape meteorice din teritoriul inspectat. Locurile de prelevare a probelor se vor alege, luînd în considerație specificul amplasării blocurilor administrative şi de producere (garaje, cazangerii, parcări auto, etc). La necesitate prelevarea probelor se va efectua în cîteva puncte, fiind amestecate pentru analiza probei medii.

4.1.3.Complexitatea prelevării probelor la întreprinderile, unde lipsesc rețelele de canalizare a apelor meteorice depinde de specificul depunerilor atmosferice. Pentru a facilita prelevarea probelor e necesar de a amenaja punctele de prelevare a probelor, coordonate cu autoritățile de protecție a mediului, care vor corespunde caracterului reliefului şi amplasării surselor de poluare. În aceste locuri e necesar de instalat acumulatoare de apă impermeabile, îngropate în pămînt cu capacitatea care va asigura recepția volumului depunerilor maximale diurne, ținând cont de suprafața de colectare a apelor meteorice. Dacă pe teritoriul întreprinderii sunt amenajate câteva astfel de acumulatoare de ape meteorice, atunci pentru analize se ia proba medie din volume egale din toate locurile de prelevare de scurgeri meteorice care se amestecă într-un vas cu volum de cel puțin

10 litri. Din acest vas se iau probe separate pentru analiza produselor petroliere, suspensiilor şi poluanţilor organici.

5. Analiza probelor

5.1. Analizele chimice a apelor meteorice se efectuează conform metodicilor aprobate de Ministerul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova la 27.06.2001.

5.2. Rezultatele analizelor se utilizează pentru aprecierea calităţii scurgerilor de ape meteorice din tot teritoriul inspectat.

6. Argumentarea suficienţei numărului de probe pentru aprecierea calităţii scurgerilor de ape meteorice.

6.1. Pentru aprecierea calităţii scurgerilor de ape meteorice a teritoriului inspectat, se efectuează observaţii în decursul unui an calendaristic, ţinînd cont de caracterul sezonier de formare a scurgerilor de ape meteorice, analizând cel puţin 4 probe de apă prelevate în perioada respectivă a lunilor (I-III), (IV-VI), (VII-IX), (X-XII)

7. Referinţă bibliografică.

7.1. Metodica a fost elaborată în conformitate cu prevederile următoarelor documente:

1. Legea privind plata pentru poluarea mediului – art. 9, pnct 3;
2. Ghid privind exercitarea controlului ecologic de stat – Capitolul V p. 5.3.5.

Şef laboratorul central Gh. Copacinschi

Şef secţia analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

ИОНЫ АММОНИЯ И АММИАК ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.29.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratul Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-29-05
ИОНЫ АММОНИЯ И АММИАК

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет определять концентрацию ионов аммония в стоках предприятий имеющих гальванические цеха, в стоках животноводческих предприятий, в ливневых стоках, поверхностных водах. Превышение значения ПДК = 0,5 мг/л в поверхностных водах сказывается на биоценозе водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Анализируем сточную воду приводят к pH=7,4, прибавляя фосфорный буферный раствор, и отгоняют аммиак, присутствующий в этои воде, как в свободном виде, так и в виде ионов аммония. В приемник помещают раствор борной кислоты и по окончании отгонки аммиака отгон титруют 0,02 н. раствором серной кислоты.

.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1.Ю.Ю.Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974 с.66

4. РЕАКТИВЫ

Фосфатный буферный раствор. Растворяют в дистиллированной воде, не содержащей аммонийных солей и аммиака, 14,3 г безводного KH_2PO_4 и 68,8 г безводного K_2HPO_4 и разбавляют раствор водой до 1 л.

Серная кислота, не содержащая окислов азота (х.ч. или ч.д.а.); 0,02 н. титрованный раствор; 1 мл этой кислоты соответствует 0,28 мг аммонийного азота.

Борная кислота. Растворяют в воде, не содержащей аммиака и солей аммония, 40 г борной кислоты и разбавляют раствор водой до 1 л.

Едкий натр, 40%-ный раствор.

Бромфеноловый синий. Растворяют в 3,0 мл 0,05 н раствора едкого натра 0,1 г бромфенолового синего и разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой или метиловый красный (растворяют в 7,4 мл 0,05 н раствора едкого натра 0,1 г метилового красного и разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой). Определения проводят в комнате, где в воздухе нет аммиака. В колбу для перегон-

ки емкостью 800 мл помещают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержал ось 2-6 мг азота в виде аммиака или солей аммония, нейтрализуют до pH = 7 (необходимое для нейрализации количество кислоты или щелочи находят титрованием другой порции сточной воды), приливают 25 мл фосфатного буферного раствора, разбавляют, если надо, до 400 мл без аммиачной дистиллированной водой и отгоняют300 мл жидкости, поместив в приемник 50 мл раствора борной кислоты. Отгонку заканчивают, когда в перегонной колбе остается 1/3 первоначального объема жидкости. Затем отсоединяют приемник, наливают в него несколько капель раствора бромфенолового синего или метилового красного и титруют 0,02 н раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора. Проводят холостой опыт со всеми примененными в анализе реактивами.

При анализе фенольных сточных вод фосфатного буферного раствора не прибавляют, а взамен наливают 20 мл 40%-ного раствора едкого натра.

6. РАСЧЕТ

Содержание аммонийных ионов и аммиака в расчете на NH_4^+ (X) в мг/л находят по формуле:

$$X = \frac{(а-в) \times К \times 0{,}36 \times 1000}{V},$$

где:

а- объем 0,02 н раствора серной кислоты, израсходованной на титрование пробы, мл;

в- объем того же раствора, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

К- поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н.;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

0,36 - количество ионов NH_4^+ эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. раствора серной кислоты, мг.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МЕДЬ.
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ И ХЛОРОФОРМА.
APA .02.30.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02.30.05
МЕДЬ

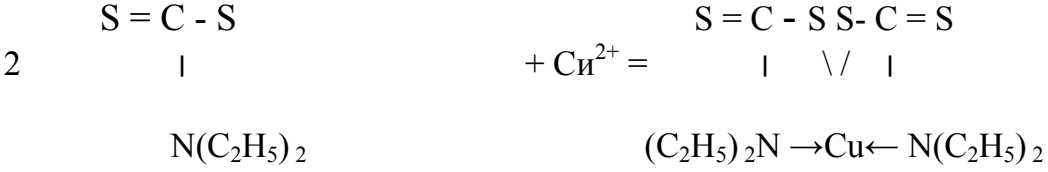
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ И ХЛОРОФОРМА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять наличие меди в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих электролитную медь, гальванических цехов различных предприятий. Определяемая концентрация меди может быть от микрограммов до граммов в 1 л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Ионы меди реагируют с диэтилдитиокарбаматом натрия $(C_2H_5)NCS_2Na$ с образованием коричневого внутрикомплексного соединения, которое растворяется в четыреххлористом углероде, окрашивая его в желто-коричневый цвет.



Оптическая плотность получаемых растворов в широких пределах пропорциональна концентрации меди. Четыреххлористым углеродом можно экстрагировать как из слабокислой, так и из аммиачной среды, но при использовании последней и добавлении цитрата аммония и ЭДТА полнее устраняется мешающее влияние других катионов. В этих условиях в реакцию с диэтилдитиокарбаматом, помимо меди; вступают лишь висмут, серебро и ртуть. Однако комплексы серебра и ртути практически бесцветны и на определение меди не влияют. Комплекс висмута окрашивает CCl_4 в желтый цвет, но окраска эта по своей интенсивности в 15 раз слабее окраски, получаемой от раствора комплекса меди той же концентрации. В большенстве случаев этим мешающим влиянием висмута можно пренебречь: если последнего много – рассчитать поправку и ввести ее в результат определения меди.

Если присутствуют цианиды или большие количества органических веществ, надо провести предварительную обработку пробы для их разрушения.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974 с.154

3. РЕАКТИВЫ

Диэтилдитиокарбамат натрия, 1-%-ный раствор. Растворяют 1 г диэтилдитиокарбамата натрия ч.д.а в небольшом количестве дистиллированной воды, фильтруют и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 мл; раствор хранят в склянке из темного стекла; он устойчив около месяца.

Аммиак ч.д.а. Концентрированный раствор разбавляют в отношении 1 : 1.

Четыреххлористый углерод, ч.д..а. Его можно заменить хлороформом, но первый предпочтительнее вследствие меньшей летучести и значительно меньшей растворимости в воде.

Цитрат аммония ч.д.а., 40%-ный раствор.

ЭДТ А (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), 0,2 н раствор. Растворяют 37,2 г комплексона III в дистиллированной воде и доводят ею объем до 1 л.

Сульфат меди, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 0,2 г медной фольги или медной проволоки ч.д.а. в 10 мл разбавленной (1: 1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20^0С до 1 л; 1 мл раствора содержит 0,200 мг меди.

Рабочий раствор 1. Разбавляют 250 мл основного раствора до объема 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,05 мг меди.

Рабочий раствор 2. Разбавляют 20,0 рабочего раствора 1 до 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,001 мг меди.

4. КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК

В мерные колбы на 100 мл помещают 0; 2,0; 3,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 100,0 мл стандартного рабочего раствора II и доводят обьем бидистилятом до 100 мл, получая серию стандартных растворов с содержанием 0; 0,002; 0,05; 0,10; .. .1,0 мг меди в 1 л. Стандартные растворы обрабатывают описанным выше способом. Из значений измеренных оптических плотностей вычитают значение оптической плотности холостого определения и строят график в координатах оптическая плотность – концентрация меди.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В делительную воронку емкостью 250 - 500 мл помещают 100 - 250 мл пробы, либо первоначальной, либо предварительно разбавленной или сконцентрированной выпариванием так, чтобы во взятом объеме содержалось 0,005 - 0,1 мг меди. Очень кислые или очень щелочные пробы нейтрализуют соответственно разбавленным раствором едкого натра или хлористоводородной кислоты. На каждые 100 мл пробы прибавляют 5 мл раствора цитрата аммония, 10 мл раствора ЭДТ А, 10 мл раствора аммиака и 10 мл четыреххлористого углерода. Сильно встряхивают около 1 мин, дают смеси расслоиться и удаляют нижний слой четыреххлористого углерода. Если он окрашен, обработку четыреххлористым углеродом повторяют. Так удаляются растворимые в CCl_4 органические вещества, которые своей окраской могли бы помешать определению. Затем к водному раствору приливают 10 мл CCl_4 и 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Встряхивают 2-3 мин, дают отделиться слою CCl_4 и сливают его в мерную колбу емкостью 25 мл, пропуская через маленький фильтр средней плотности или через слой обычной ваты. Наливают в делительную воронку 2 мл CCl_4 и тотчас же сливают в мерную колбу, ополаскивая таким способом трубку воронки и отверстие крана. Экстракцию повторяют таким же способом, налив в делительную воронку еще 10 мл CCl_4. Собранные в мерной колбе экстракты доливают четыреххлористым углеродом до метки и перемешивают.

Измерение оптической плотности полученного раствора (λ= 420-430 нм; толщина слоя 10-50 мм) проводят возможно быстрее, чтобы не дать испариться растворителю. Мерную колбу с экстрактом следует защищать от солнечного света. Проводят холостой опыт с дистиллированной водой вместо пробы и результат его вычитают из результата определения.

6. РАСЧЕТ

Содержание меди (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times V_2}{V_1},$$

где:

с - концентрация меди, найденная по калибровочному графику, мг/л;

V_1 - объем пробы, взятой для анализа, мл;

V_2 - объем, до которого была разбавлена или сконцентрирована проба, мл.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L.Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

СУЛЬФАТЫ
ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.31.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

АРА 02-31-05
СУЛЬФАТЫ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять концентрацию сульфат-иона (SO_4^{2-}) в поверхностных, ливневых и сточных водах.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сульфаты определяют осаждением сульфата бария в кислой среде раствором хлорида бария.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю. Ю. Лурье. А.И.Рыбникова Химический анализ производственпых сточных вод. М.: Химия, 1974 с. 83.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Если анализируемая сточная вода содержит сульфиды или тиосульфаты, кипятят до полного удаления сернистого газа.

5. РЕАКТИВЫ

Соляная кислота, концентрированная ч.д.а.
Хлорид бария, 5%-ный раствор.
Метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Анализируемую воду сначала фильтруют, затем отбирают 25-200 мл в зависимости от содержания сульфатов, переносят в стакан, подкисляют HCI по метиловому оранжевому и выпаривают (или разбавляют) до объема 50 мл.

Если при упаривании образовался осадок, его отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной хлористо - водородной кислотой. Фильтрат и промывные воды опять упаривают до объема 50

мл, нагревают до кипения и приливают к ним по каплям горячий 5%-ный раствор хлорида бария до полного осаждения сульфатов. Жидкость с образовавшимся осадком оставляют стоять на водяной или песчаной бане в течение 2 ч а затем на холодую на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). Следует иметь в виду, что осадок сульфата бария рекомендуется переосадить, особенно в тех случаях, когда анализируемая вода содержит большое количество солей или окисление при определении «общей серы» проводилось с добавлением карбоната натрия. Для этого осадок сульфата бария обрабатывают на фильтре горячим 3-5%-ным раствором ЭДТ А, предварительно доведенным до сильно-щелочной реакции аммиаком. К полученному раствору прибавляют несколько капель 10%-ного раствора хлорида бария и нейтрализуют раствор хлористоводородной кислотой по метиловому оранжевому. Осадок промывают горячей водой до исчезновения в промывной воде хлоридов (проба с раствором $AgNO_3$ подкисленным HNO_3), сушат, прокаливают 30 мин при температуре не выше 600°С и взвешивают в виде $BaS0_4$.

Если в сточной воде содержится много кремневой кислоты, необходимо предварительно ее отделить. При большом содержании в сточной воде железа рекомендуется предварительно восстановить его до двухвалентного. Минимальное количество сульфатов, определяемое по этому методу, составляет 2 мг/л.

7. РАСЧЕТ

Содержание сульфат - ионов (X), в мг/л и серы (У) в мг/л вычисляют по формулам:

$$X = \frac{a \times 0{,}41116 \times 1000}{V}$$

$$У = \frac{a \times 0{,}1374 \times 1000}{V}$$

где:

a - масса прокаленного осадка сульфата бария, в мг;

V - обьем взятой для анализа пробы, в мл.

0,4116 - коэффициент пересчета $BaS0_4$ на $S0_4^{-2}$;

0,1374 - коэффициент пересчета $BaS0_4$ на S.

8. НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В соответствии с ГОСТ 27384-87 нормы погрешности измерений в относительной форме выражения при значении показателя вероятности P= 0,95 равна:
при концентрации не более 500 мг/дм^3 – 10%.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A **M O L D O V A**

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

DETERMINAREA AMONIACULUI (NH_3) ÎN APELE NATURALE ŞI REZIDUALE

APA. 02.32.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 **Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ** în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

APA-02-32-05

Determinarea amoniacului (NH_3) în apele naturale şi reziduale

1. Noțiuni generale:

1.1. Amoniac este forma gazoasă în amestecul NH_4^+ şi NH_3 din apă / soluție.
1.2. pH-ul caracterizează conținutul ionilor de hidrogen din apă / soluție şi corespunde minus logaritmului lui.
1.3. Cu ajutorul reactivului Nessler se determină concomitent amestecul NH_4^+ şi NH_3 din apă / soluție.
1.4. Tabelele din prezentul material includ cota parte (%) a amoniacului în sistemul NH_4^+ şi NH_3.
1.5. Apele naturale sunt sisteme multicomponente şi posedă o oarecare forță ionică. Calculele sunt valabile pentru forța ionică 0,025 caracteristică pentru apele naturale cu reziduul fix cca 1000 mg/dm^3.
1.6. Metoda de calcul al conținutului de amoniac din apă este necesară pentru evaluarea amoniacului în apele de suprafață şi reziduale / soluții.
1.7. Concentrația amestecului $NH_4^+ + NH_3$ şi valoarea pH-ului se determină în laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.
1.8. Temperatura apei naturale sau reziduale se determină cu ajutorul termometrului atestat metrologic în teritoriu, în timpul recoltării probei de către specialiştii laboratoarelor.

2. Scopul documentului normativ:

2.1. Scopul documentului normativ este determinarea(calcul) conținutului amoniacului(NH_3) în apele naturale şi reziduale / soluții.
2.2. Folosind mecanizmul matematic au fost create 3 tabele ce includ cota parte a amoniacului(%) în amestecul $NH_4^+ + NH_3$, componentele căruia se determină cu ajutorul reactivului Nessler în dependență de pH(pasul 0,1 pentru valorile pH de 7,0-11,0 şi 0,5- pentru pH-ul 6,0-7,0) şi de temperatură(pasul de 1^oC).
2.3. Calculele sunt valabile pentru forța ionică 0,025 caracteristică pentru apele naturale şi reziduale cu reziduul fix cca 1000 mg/dm^3.

3. Prelevarea probelor de apă:

3.1. Prelevarea şi conservarea probelor de apă se efectuează conform standardului de determinare a ionilor de amoniu în apă(Apa. 01.01.01).
3.2. Prelevarea şi conservarea probelor de apă se efectuează în exclusivitate de specialiştii laboratoarelor de control analitic-ecologic şi laboratoarelor ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.
3.3. Temperatura apei se măsoară în timpul prelevării probei.

4. Analiza probelor de apă:

4.1. Amestecul $NH_4^+ + NH_3$ se determină cu ajutorul reactivului Nessler (Apa. 02.03.01).
4.2. pH-ul apei se determină în conformitate cu (Apa 02.07.01) în aceeaşi probă de apă în care s-a determinat amestecul $NH_4^+ + NH_3$.

4.3. Temperatura se determină în momentul recoltării probei de apă cu termometru standardizat metrologic.
4.4. Este obligatorie efectuarea în trei repetări a măsurărilor temperaturii, pH-ului şi a conţinutului $NH_4^+ + NH_3$.

4.5. Concentraţia NH_3(%) va fi exprimată în mg/dm^3 NH_3(X, mg/dm^3)cu ajutorul formulei:

$$X, mg/dm^3\ NH_3 = (C_{NH3}, \%) \cdot A, mg/dm^3 / 100\%,$$

unde C_{NH3}, % este valoarea obţinută din tabelele 1-3 la pH-ul şi temperatura probei de apă, determinat experimental;

A, este conţinutul ($NH_4^+ + NH_3$), mg/dm^3 din proba de apă cercetată, determinat experimental.

4.6. ***Exemplu:*** În proba de apă recoltată se conţine 1,24 mg/dm^3 ($NH_4^+ + NH_3$), determinat cu ajutorul reactivului Nessler sau printr-o altă metodă standard, la temperatura apei de 23^{o}C şi pH-ul 8,7 amoniacul constituie 19,65% din 1,24 mg/dm^3 ($NH_4^+ + NH_3$). Calcul este următorul:

$$X, mg/dm^3\ NH_3 = 19,65\% \cdot 1,24, mg/dm^3 / 100\% = 0,244\ mg/dm^3\ NH_3.$$

Anexa la
Metodica APA 02.32.04

Cota parte a NH_3(%) din NH_4^++NH_3 la pH-ul 6,0-8,0 şi temperatura 0-50^{o}C **Tabelul1**

Concentrația NH_3 (C_{NH3}, %) la pH- ul 8,1 – 9,5 şi temperatura 0 - 50^0 Tabelul 2

t^oC	pH												
	6,0	6,5	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0
0	0,0070	0,022	0,069	0,087	0,110	0,138	0,174	0,219	0,276	0,347	0,437	0,549	0,690
1	0,0078	0,025	0,078	0,098	0,120	0,155	0,195	0,245	0,310	0,388	0,490	0,610	0,770
2	0,0086	0,027	0,086	0,108	0,136	0,172	0,216	0,272	0,340	0,430	0,540	0,680	0,850
3	0,0094	0,03	0,094	0,12	0,15	0,19	0,24	0,3	0,37	0,47	0,59	0,74	0,93
4	0,01	0,032	0,102	0,129	0,162	0,204	0,257	0,323	0,406	0,51	0,64	0,807	1,01
5	0,011	0,035	0,11	0,139	0,175	0,22	0,277	0,348	0,438	0,55	0,69	0,87	1,093
6	0,012	0,039	0,122	0,154	0,194	0,245	0,308	0,387	0,487	0,612	0,77	0,967	1,21
7	0,013	0,043	0,135	0,17	0,214	0,269	0,339	0,426	0,536	0,673	0,846	1,063	1,335
8	0,0147	0,046	0,14	0,185	0,233	0,293	0,369	0,464	0,584	0,734	0,922	1,158	1,453
9	0,0159	0,05	0,145	0,2	0,25	0,317	0,4	0,5	0,63	0,79	0,997	1,25	1,57
10	0,0171	0,054	0,16	0,216	0,27	0,34	0,43	0,54	0,68	0,85	1,07	1,345	1,687
11	0,0189	0,06	0,175	0,238	0,3	0,38	0,47	0,596	0,75	0,94	1,18	1,48	1,86
12	0,0207	0,066	0,185	0,26	0,33	0,41	0,52	0,65	0,82	1,03	1,29	1,62	2,03
13	0,0225	0,071	0,2	0,28	0,36	0,45	0,56	0,71	0,89	1,11	1,4	1,76	2,2
14	0,0242	0,075	0,22	0,3	0,38	0,48	0,61	0,76	0,96	1,2	1,51	1,89	2,37
15	0,026	0,08	0,24	0,326	0,41	0,52	0,65	0,82	1,02	1,29	1,62	2,02	2,54
16	0,028	0,089	0,26	0,354	0,44	0,58	0,7	0,88	1,11	1,39	1,75	2,19	2,74
17	0,03	0,095	0,29	0,38	0,48	0,6	0,76	0,95	1,19	1,5	1,88	2,36	2,95
18	0,0326	0,103	0,3	0,409	0,51	0,65	0,81	1,02	1,28	1,61	2,02	2,52	3,16
19	0,0356	0,112	0,32	0,447	0,56	0,71	0,89	1,11	1,4	1,75	2,2	2,75	3,44
20	0,0386	0,122	0,36	0,484	0,61	0,77	0,96	1,21	1,52	1,9	2,38	2,98	3,72
21	0,042	0,132	0,39	0,525	0,66	0,83	1,04	1,31	1,64	2,06	2,58	3,23	4,03
22	0,045	0,143	0,41	0,57	0,71	0,89	1,12	1,41	1,77	2,22	2,78	3,47	4,33
23	0,049	0,154	0,46	0,61	0,77	0,96	1,21	1,52	1,91	2,39	2,99	3,73	4,65
24	0,053	0,17	0,5	0,66	0,84	1,05	1,32	1,65	2,07	2,59	3,24	4,05	5,05
25	0,056	0,18	0,52	0,7	0,88	1,11	1,39	1,75	2,19	2,74	3,43	4,28	5,33
26	0,061	0,193	0,57	0,76	0,96	1,21	1,51	1,9	2,38	2,97	3,72	4,63	5,76
27	0,066	0,21	0,62	0,82	1,03	1,3	1,63	2,04	2,56	3,2	4,0	4,98	6,19
28	0,07	0,223	0,66	0,88	1,11	1,39	1,75	2,19	2,74	3,42	4,27	5,32	6,6
29	0,075	0,238	0,71	0,94	1,18	1,48	1,86	2,33	2,92	3,64	4,54	5,65	7,01
30	0,08	0,252	0,75	1	1,25	1,57	1,97	2,47	3,09	3,86	4,81	5,98	7,41
31	0,86	0,272	0,82	1,08	1,35	1,69	2,12	2,66	3,32	4,15	5,17	6,42	7,95
32	0,093	0,292	0,88	1,15	1,45	0,82	2,27	2,85	3056	4,44	5,52	6,86	8,48
33	0,099	0,31	0,94	1,23	1,54	1,93	2,42	3,03	3,79	4,72	5,87	7,28	9
34	0,105	0,33	1,96	1,31	1,64	2,05	2,57	3,22	4,01	5	6,22	7,7	9,51
35	0,11	0,35	0,98	1,37	1,72	2,16	2,71	3,38	4,22	5,26	6,53	8,09	9,97
36	0,119	0,376	1,12	1,48	1,86	2,33	2,91	3,64	4,54	5,65	7,01	8,67	10,67
37	0,128	0,402	1,16	1,58	1,98	2,48	3,11	3,88	4,84	6,02	7,46	9,21	11,32
38	0,136	0,448	1,2	1,68	2,11	2,64	3,3	4,12	5,13	6,38	7,9	9,74	11,96
39	0,144	0,483	1,22	1,78	2,23	2,79	3,49	4,35	5,42	6,73	8,33	10,26	12,58
40	0,151	0,5	1,28	1,88	2,35	2,94	3,67	4,58	5,7	7,07	8,74	10,76	13,18
41	0,162	0,54	1,35	2	2,51	3,14	3,92	4,89	6,08	7,53	9,3	11,44	13,98
42	0,173	0,58	1,5	2,13	2,67	3,34	4,17	5,19	6,45	7,98	9,85	12,09	14,76
43	0,183	0,62	1,6	2,26	2,83	3,53	4,41	5,49	6,81	8,43	10,38	12,73	15,52
44	0,194	0,65	1,7	2,38	2,98	3,73	4,65	5,78	7,17	8,86	10,91	13,36	16,25
45	0,203	0,71	1,8	2,51	3,14	3,92	4,88	6,07	7,52	9,29	11,42	13,97	16,97
46	0,218	0,8	1,9	2,67	3,34	4,17	5,19	6,46	7,99	9,86	12,1	14,77	17,91
47	0,231	0,88	2	2,84	3,55	4,42	5,51	6,83	8,45	10,41	12,77	15,56	18,83
48	0,245	0,96	2,1	3	3,75	4,67	5,81	7,21	8,9	10,96	13,41	16,32	19,71
49	0,258	1,05	2,2	3,16	3,94	4,91	6,11	7,57	9,35	11,49	14,05	17,06	20,57
50	0,272	1,13	2,3	3,32	4,14	5,15	6,4	7,93	9,78	12,01	14,66	17,79	21,41

t^0C	pH														
	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7	10,8	10,9	11,0
0	0,868	1,094	1,37	1,728	2,162	2,708	3,393	4,252	5,329	6,674	8,356	10,46	13,09	16,38	20,49
1	0,956	1,207	1,524	1,921	2,423	3,05	3,843	4,838	6,088	7,661	9,636	12,11	15,21	19,09	23,93
2	1,05	1,331	1,682	2,126	2,693	3,409	4,317	5,464	6,912	8,739	11,04	13,94	17,59	22,17	27,91
3	1,153	1,467	1,853	2,343	2,973	3,778	4,803	6,107	7,762	9,862	12,52	15,88	20,12	25,46	32,14
4	1,268	1,616	2,041	2,581	3,276	4,162	5,289	6,719	8,532	10,83	13,74	17,41	22,04	27,85	35,12
5	1,396	1,78	2,249	2,844	3,611	4,587	5,829	7,406	9,407	11,94	15,14	19,18	24,28	30,65	38,61
6	1,536	1,959	2,477	3,133	3,979	5,055	6,424	8,161	10,37	13,16	16,68	21,12	26,73	33,69	42,39
7	1,69	2,156	2,728	3,451	4,384	5,571	7,079	8,995	11,43	14,51	18,38	23,26	29,42	37,01	46,49
8	1,859	2,372	3,002	3,799	4,828	6,136	7,798	9,911	12,59	15,99	20,24	25,61	32,37	40,63	50,96
9	2,045	2,611	3,304	4,181	5,315	6,756	8,587	10,91	13,86	17,6	22,28	28,19	35,61	44,59	55,87
10	2,251	2,873	3,636	4,601	5,851	7,438	9,455	12,01	15,26	19,37	24,53	31,02	39,17	48,93	61,26
11	2,478	3,162	4,002	5,064	6,441	8,187	10,41	13,22	16,8	21,32	27,01	34,14	43,09	53,72	67,12
12	2,728	3,481	4,405	5,574	7,091	9,012	11,46	14,55	18,49	23,46	29,73	37,57	47,39	58,97	73,57
13	3,003	3,832	4,849	6,135	7,805	9,919	12,61	16,01	20,34	25,82	32,71	41,33	52,11	64,71	80,66
14	3,305	4,217	5,336	6,752	8,589	10,91	13,87	17,61	22,37	28,41	35,98	45,46	57,28	70,98	88,42
15	3,638	4,641	5,872	7,429	9,451	12,01	15,26	19,37	24,59	31,24	39,56	49,96	62,93	77,85	96,88
16	4,004	5,108	6,462	8,174	10,4	13,21	16,78	21,3	27,04	34,34	43,47	54,89	69,09	85,36	105,9
17	4,407	5,621	7,111	8,994	11,44	14,53	18,45	23,42	29,72	37,72	47,74	60,25	75,78	93,53	115,5
18	4,849	6,184	7,824	9,896	12,58	15,98	20,29	25,75	32,66	41,43	52,39	66,08	83,05	102,4	126,2
19	5,336	6,803	8,607	10,88	13,83	17,57	22,31	28,31	35,88	45,47	57,46	72,42	90,92	111,9	137,8
20	5,872	7,483	9,467	11,97	15,21	19,32	24,53	31,12	39,43	49,88	62,99	79,32	99,46	122,2	150,3
21	6,459	8,231	10,41	13,16	16,72	21,24	26,96	34,19	43,31	54,69	69,01	86,82	108,7	133,3	163,8
22	7,105	9,054	11,45	14,47	18,39	23,35	29,63	37,55	47,54	59,93	75,56	94,99	118,6	145,3	178,3
23	7,815	9,959	12,59	15,91	20,22	25,67	32,56	41,22	52,15	65,64	82,67	103,8	129,2	158,2	193,9
24	8,596	10,95	13,85	17,49	22,23	28,21	35,76	45,23	57,17	71,87	90,38	113,3	140,7	172,1	210,6
25	9,455	12,04	15,23	19,23	24,44	30,99	39,27	49,62	62,62	78,62	98,62	123,4	153,1	186,9	228,4
26	10,4	13,24	16,74	21,14	26,86	34,05	43,11	54,39	68,52	85,93	107,4	134,2	166,2	202,7	247,5
27	11,44	14,55	18,39	23,22	29,49	37,38	47,29	59,59	74,89	93,79	116,8	145,6	180,2	219,6	267,8
28	12,57	15,98	20,19	25,49	32,36	41,01	51,83	65,23	81,75	102,2	126,7	157,7	195,1	237,5	289,2
29	13,79	17,52	22,12	27,91	35,42	44,85	56,66	71,26	89,15	111,2	137,3	170,6	210,7	256,2	311,5
30	15,09	19,16	24,17	30,47	38,65	48,88	61,67	77,39	96,69	120,3	148,2	183,8	226,5	275,1	333,9
31	16,47	20,89	26,33	33,13	41,97	53,03	66,85	83,69	104,3	129,5	159,4	197,3	242,5	294,3	356,4
32	17,93	22,71	28,61	35,89	45,39	57,29	72,19	90,17	112,1	139,1	171,1	211,1	258,8	313,7	378,9
33	19,47	24,61	31,01	38,76	48,92	61,66	77,68	96,82	120,2	149,1	183,2	225,2	275,4	333,4	402,4
34	21,08	26,61	33,52	41,74	52,56	66,15	83,32	103,7	128,6	159,4	195,6	239,6	292,3	353,4	425,8
35	22,77	28,71	36,15	44,83	56,32	70,76	89,11	110,8	137,3	169,9	208,3	254,4	309,5	373,7	449,3
36	24,53	30,92	38,89	48,04	60,19	75,49	95,05	118,1	146,3	180,7	221,3	269,5	326,9	394,3	473,1
37	26,36	33,23	41,75	51,36	64,19	80,35	101,1	125,6	155,5	191,8	234,6	284,9	344,5	414,9	497,2
38	28,26	35,65	44,73	54,81	68,31	85,34	107,3	133,3	164,9	203,2	248,2	300,6	362,3	435,7	521,5
39	30,23	38,17	47,83	58,38	72,56	90,46	113,6	141,2	174,5	214,9	262,1	316,6	380,3	456,7	545,9
40	32,26	40,79	51,05	62,08	76,93	95,72	120,1	149,3	184,4	226,9	276,3	332,8	398,5	477,9	570,4
41	34,36	43,52	54,39	65,91	81,43	101,1	126,8	157,6	194,5	239,2	290,8	349,2	416,9	499,3	594,9
42	36,53	46,36	57,86	69,87	86,06	106,7	133,7	166,1	204,8	251,8	305,6	365,8	435,5	520,9	619,5
43	38,76	49,31	61,45	73,96	90,83	112,5	140,8	174,8	215,3	264,6	320,7	382,6	454,3	542,7	644,2
44	41,06	52,38	65,17	78,19	95,75	118,5	148,1	183,7	226,1	277,6	336,1	399,6	473,3	564,7	669,1
45	43,43	55,57	69,02	82,56	100,8	124,7	155,6	192,8	237,2	290,8	351,8	416,8	492,5	586,9	694,2
46	45,87	58,88	73,01	87,07	106,1	131,1	163,3	202,1	248,5	304,3	367,8	434,2	511,9	609,3	719,5
47	48,38	62,32	77,14	91,73	111,6	137,7	171,2	211,6	260,1	318,1	384,1	451,8	531,5	631,9	744,9
48	50,97	65,88	81,41	96,54	117,3	144,5	179,3	221,4	272,1	332,2	400,7	469,6	551,3	654,7	770,4
49	53,63	69,58	85,83	101,5	123,2	151,5	187,6	231,4	284,4	346,6	417,6	487,6	571,3	677,7	795,9
50	56,37	73,41	90,41	106,6	129,3	158,8	196,2	241,7	297,1	361,3	434,8	505,8	591,5	700,9	821,4

Concentrația NH_3 (C_{NH3}, %) la pH- ul 9,6–11,0 şi temperatura 0 - 50^0 Tabelul 3

5.Eroarea metodei de calcul

Corelarea şi eroarea dintre valoarea conținutului (%) în apă a amoniacului din totalul ($NH_4^+ + NH_3$) existentă în literatură (C_1) [11] şi cea obținută prin metoda propusă în prezenta lucrare (C_2) este arătată în tabelele 5 şi 6.

Corelarea valorilor calculate ale conținutului (%) în apă a amoniacului din totalul $NH_4^+ + NH_3$ cu cele existente în literatură Tabelul 5.

pH	5^0C			15^0C			25^0C		
	C_1,%	C_2,%	C_1-C_2,%	C_1,%	C_2,%	C_1-C_2,%	C_1,%	C_2,%	C_1-C_2,%
6,0	0,010	0,011	0,001	0,030	0,026	0,004	0,050	0,056	0,006
7,0	0,120	0,110	0,010	0,260	0,240	0,020	0,530	0,520	0,010
7,5	0,370	0,348	0,022	0,800	0,820	0,020	1,700	1,750	0,050
8,0	1,200	1,090	0,110	2,500	2,400	0,100	5,100	5,330	0,213
8,2	1,800	1,720	0,080	3,900	3,440	0,460	7,800	8,190	0,390
8,4	2,900	2,700	0,020	6,100	5,350	0,750	11,90	12,39	0,490
8,6	4,500	4,220	0,320	9,200	8,230	0,970	17,60	18,31	0,710
8,8	6,900	6,520	0,480	14,00	12,44	1,560	25,30	26,22	0,920
9,0	10,50	9,950	0,550	20,50	19,38	1,120	34,80	36,03	1,230
9,2	15,70	14,99	0,710	29,00	29,20	0,200	46,00	47,16	1,160
9.4	22,80	21,73	1,070	39,20	39,52	0,320	57,50	58,58	1,080
9,6	31,90	30,56	1,340	50,60	50,88	0,280	68,10	69,05	1,050
9,8	42,10	41,09	1,010	61,70	62,14	0,440	77,40	78,04	0,640
10,0	54,10	52,50	1,600	72,00	72,24	0,240	84,50	84,92	0,420
10,5	78,70	77,76	0,940	89,90	89,16	0,740	94,40	94,68	0,280
11,0	92,20	91,70	0,500	96,30	96,30	0,000	98,20	98,26	0,060

5^oC $y = 0,0113x – 0,2974$; $R^2 = 0,0067$
15^oC $y = 0,0459x – 0,5303$; $R^2 = 0,1488$
25^oC $y = 0,0324x + 0,271$; $R^2 = 0,1226$
Media diferenței $y = 0,0459x + 0,1165$; $R^2 = 0,3615$

Diferența şi eroarea valorilor calculate ale conținutului (%) în apă a amoniacului din totalul $NH_4^+ + NH_3$ comparativ cu cele existente în literatură

Tabelul 6

pH	5^0C		15^0C		25^0C		media	
	C_1-C_2, %	Eroarea, %	C_1-C_2, %	Eroarea, %	C_1-C_2, %	Eroarea, %	C_1-C_2, %	Eroarea, %
6,0	0,001	10,0	-0,004	13,3	0,006	10,7	0,0037	11,33
7,0	0,010	8,30	-0,020	7,80	-0,010	1,88	0,0133	5,99
7,5	-0,022	5,90	0,020	2,44	0,050	2,85	0,0307	3,73
8,0	-0,110	9,16	-0,100	4,00	0,213	4,00	0,0140	5,72
8,2	-0,080	4,40	-0,460	11,8	0,390	4,76	0,3100	6,98
8,4	-0,020	0,69	-0,750	12,3	0,490	2,63	0,4200	5,28
8,6	-0,320	7,10	-0,970	10,5	0,710	3,87	0,6700	7,16
8,8	-0,480	6,96	-1,560	11,1	0,920	3,50	0,9870	7,18
9,0	-0,550	5,24	-1,120	10,3	1,230	3,52	0,9700	6,35
9,2	-0,710	9,60	0,200	0,68	1,160	2,46	0,6900	4,25
9.4	-1,070	4,69	0,320	0,81	1,080	1,84	0,8230	2,45
9,6	-0,840	4,20	0,280	0,55	1,050	1,52	0,8900	2,10
9,8	-1,010	2,40	0,440	0,71	0,640	0,82	0,6900	1,31
10,0	-1,600	2,95	0,240	0,33	0,420	0,50	0,7500	1,26
10,5	-0,940	0,30	0,740	0,83	0,280	1,19	0,6500	0,77
11,0	-0,500	0,06	0,000	0,00	0,060	0,54	0,1900	0,20
media	0,548	4,56	0,498	5,46	0,476	2,91	0,5060	4,49

5^oC $y = - 0,5287x + 8,998$; $R^2 = 0,6863$
15^oC $y = - 0,7491x + 11,833$; $R^2 = 0,1488$
25^oC $y = - 0,3628x + 5,9948$; $R^2 = 0,4965$
Media diferenței $y = - 0,5279x + 8,9875$; $R^2 = 0,6866$

Eroarea dintre valoarea conținutului(%) în apă a amoniacului din totalul $NH_4^+ + NH_3$ existente în literatură şi cea obținută prin metoda propusă în prezenta lucrare (diferenței C_1-C_2, %) denotă valori de 4,56; 5,46 şi 2,91 % pentru temperaturile de 5;15 şi respectiv de 25^oC; media fiind de 4,32%, ceea ce se încadrează în domeniul de erori valabile pentru controlul analitic.

Concluzii

În literatura de specialitate lipseşte o metodă expres de determinare a conținutului amoniacului (NH_3) în apă şi soluții apoase. Există informația doar pentru cîteva valori ale pH-ului la temperatura de5;15 şi 25^oC.

Deoarece C_{NH3},%, în funcție de temperatură şi pH nu este o dependență dreptliniară, nu poate fi obținut un coeficient constant pentru determinarea amoniacului în apă.

În baza valorilor măsurate ale pH-ului, temperaturii probei de apă şi a concentrației sumare ($NH_4^+ + NH_3$) conform tabelelor din lucrarea prezentată se propune o metodă expres de determinare a conținutului relativ al NH_3 (%).

Conținutul în apă al amoniacului din totalul$NH_4^+ + NH_3$ va fi exprimat în mg/dm^3 NH_3 (X, mg/dm^3) cu ajutorul relației:

$$X, mg/dm^3\ NH_3 = (C_{NH3}, \%) \cdot A, mg/dm^3 / 100\%$$

Metoda de calcul al conținutului de amoniac din apă poate fi folosită pentru evaluarea prejudiciului cauzat mediului prin încălcarea legislației acvatice cu o eroare ce nu depăşeşte 5,5%.

Bibliografie:

1. Aquatic Chemistry (1981). Ed. By I. Morgan, J. James. New York, 780 p.
2. Onciu L., Isaco I. (1968). Chimie fizică, Bucureşti, 524 p.
3. Standard methods for examination of water and wastewater(1995). Washington,768 p.
4. Возная Н.Ф. (1979). Химия воды и микробиология, Москва, 340 с.
5. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп (1989). Под ред. Проф. В.А. Фролова. Ленинград, Химия, 592 с.
6. Грушко Я.М. (1982). Вредные неорганические загрязнители в промышленных сточных водах. Ленинград, 216 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин (1974). Составители: Барон Н.М., Квят Е.И. и др., Ленинград, 200 с.
8. Лурье Ю.Ю.(1984). Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва, « Химия», 447 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З. Я. Краткий справочник. Ленинград, 1978.
10. Справочник неорганической химии. Москва, 1987.
11. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990, 400 с.
12. Sandu M., Spătaru P., Ropot V., Fotescu E. Amoniacul şi echilibrul conţinutului lui în apele naturale. Mater. Seminar. Ecologic internat „Tiras - 96”. Chişinău, 1996, p. 112-119
13. Apa 01.01.01.
14. Apa 02.03.01.
15. Apa 02.07.01.

Director adjunct INECO M.Sandu

Şeful laboratorului Gh.Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L.Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

СУЛЬФИДЫ
ТИТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

APA .02.33.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

СУЛЬФИДЫ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1.ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод позволяет определять сероводород как в свободном состоянии, так и в виде солей сероводородной кислоты (сульфидов и гидросульфидов), встречающихся в некоторых сточных водах, особенно содержащих белковые вещества где он является продуктом разложения этих веществ.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение сероводорода и его солей основано на образовании сульфида кадмия:

$$Cd_2^+ + H_2S = CdS\downarrow + 2H^+$$

Осадок сульфида кадмия растворяют в титрованном растворе иода, избыток которого оттитровывают тиосульфатом.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод.М.: Химия, 1984. с.202.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Присутствие роданидов до 120 мг/л не мешает определению; не мешают определению также и цианиды (до 50 мг/л). Меркаптаны не осаждаются ацетатом кадмия, но при большом их содержании (> 40 мг/л) осаждение CdS надо проводить из кислой среды.

5. РЕАКТИВЫ

1. Соляная кислота, разбавленная 1:9. К 900 мл дистиллированной воды приливают 100 мл кислоты.
2. Ацетат кадмия, 10-%-ный раствор.
3. Тиосульфат натрия, 0,02 н раствор
4. Иод, 0,02 н раствор.
5. Крахмал, 0,5%-ный раствор.

6. ПОСУДА

1. Бюретка на 25 мл.
2. Цилиндр метный на 100 мл.
3. Пипетка мерная на 10, 25 мл.
4. Колба коническая на 250 мл.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ. В тех случаях, когда пробу анализируемой воды не консервировали (если время между отбором пробы и ее анализом невелико) или когда ее консервировали только при помощи едкого натра, рекомендуется провести предварительное определение. Для этого к 20 мл анализируемой воды, подкисленной соляной кослотой, прибавляют малыми порциями титрованный раствор иода до появления желтого окрашивания и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия.

Если пробу консервировали раствором ацетата кадмия, такое предварительное определение сульфидов становиться невозможным. В этом случаи анализируют всю отобранную пробу воды, отделив осадок сульфида кадмия фильтрованием.

ТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Основываясь на результате предварительного определения, берут для анализа такой обьем сточной воды, чтобы в ней содержалось 5-20 мг сероводорода или сульфидов в пересчете на серу, прибавляют в избытке раствор ацетата кадмия и дают постоять до тех пор, пока осадок не выпадет на дно колбы. Тогда его отфильтровывают и тщательно промывают горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводили осаждение, приливают в нее 25-50 мл раствора иода и подкисляют жидкость 5 мл соляной кислоты.

Фильтр измельчают стеклянной палочкой, прибавить 30 мл дистиллированной воды и затем оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия. При определение берут такое количество раствора иода, чтобы на обратное титрование был израсходован примерно вдвое меньший обьем раствора тиосульфата натрия. Если результат предварительного определения показал малое содержание сульфидов (> 5 мг/л), то для титрования берут 0,01 н растворы иода и тиосульфата натрия.

8. РАСЧЕТ

Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидросульфид- ионов в расчете на H_2S (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(aK_1 - bK_2) \times 0{,}34 \times 1000}{V}$$

где:

а – обьем прибавленного раствора иода, мл;

$К_1$ – поправочный коэфициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,02 н;

в – обьем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл;

$К_2$ - поправочный коэфициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,02 н;

V - обьем анализируемой сточной воды, мл;

0,34 – количество сероводорода, эквивалентное 1 мл 0,02 н раствора иода, мг.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

DETERMINAREA TURBIDIMETRICĂ A SULFAT IONILOR.

APA .02.34.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

DETERMINAREA TURBIDIMETRICĂ A SULFAT IONILOR

1. DOMENIUL DE UTILIZARE

Prezenta metodică permite de a determina concentrația sulfat – ionului în apele terestre şi reziduale.

2. ESENȚA METODEI

Conținutul sulfaților dizolvați constă în sedimentarea SO_4^{2-} sub formă de $BaSO_4$:

$$SO_4^{2-} + Ba_2+ \rightarrow BaSO_4$$

Dizolvarea $BaSO_4$ în apă este minimă PR = 1,1 x 10^{-10} . Componența $BaSO_4$ corespunde strict formulei, ea este stabilă la temperatură şi din punct de vedere chimic. Gelatina, care se utilizează conform metodicii este ca stabilizator pentru sedimentul cristalic, care se formează în rezultatul reacției.

3. SURSELE NORMATIVE ŞI METODICE

1. Lenore S.Clesceri. Arnold E.Greenberg. R.Rhodes Trussell. Standard methods.For the examination of water and wastewater. 1989 c.4-207.

4. INFLUIENȚE - OBSTACOL

Apele colorate şi tulbure se filtrează prin filtru dens (panglică albă).

Concentrațiile substanțelor organice în apele analizate nu permit de a primi un rezultat satisfăcător.

Dacă în apele reziduale se conține în cantități mari acid cilicic este necesar în prealabil de a-l înlătura.

În cazul, cînd apele reziduale conțin mult fier (III) se recomandă în prealabil de a-l reduce pînă la fier (II).

5. APARATAJ ŞI UTILAJ

Pipete cotate de 1 ml, 2 ml.
Baloane cotate de 50 ml.
Fotometru, filtrul de lumină violet λ= 400 nm.
Cîntar de laborator BJIP -200, eroarea admisibilă la cîntărire ± 0,01 mg.

6. REACTIVE

a) Sulfat de potasiu K_2SO_4 – standard – 500 mg/l SO_4^{2-}
b) Gelatină: 0,6g se introduc în 200 ml apă caldă (50 -60^{0}C), fără a atinge pereţii vasului şi se pune în frigider la rece timp de 14 ore. Mai apoi se adaugă 2 g $BaCI_2$ x $7H_2O$ şi se încălzeşte pînă se dizolvă toată gelatina şi sarea de bariu. Poate fi folosită peste 2 ore.
c) Acid clorhidric HCI 2 n.

7. CURBA DE ETALONARE

În baloane cotate de 50 ml se toarnă de la 0 pînă la 2 ml de soluție standard: 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0.

8. PROCEDEUL DETERMINĂRII

La 20 ml proba (continutul SO_4^{2-} mai mic de 50 mg/l) se adaugă 1 ml soluție gelatină şi 2 ml soluție HCI 2 n. Se agită şi peste 30 min se măsoară densitatea optică a soluției cu lungimea de undă de 400 nm.

9. CALCULUL

Concentrația SO_4^{2-} în mg/l (X) se calculează după formula:

$$X = \frac{C \times 50}{V},$$

unde:
C – concentrația SO_4^{2-} găsit pe baza graficului de calibrare mg/l;
50 – volumul balonului, ml;
V – volumul probei, luate pentru analiză în ml.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şefиl secției analiza apei L. Borzencova

APA 01.01.05
GHID PENTRU PRELEVAREA PROBELOR DE APĂ

1. Domeniul de folosire

Ghidul este prelucrat pentru prelevarea corectă a probelor de la staţiile de epurare pentru controlul întreprindelor şi complexelor zootehnice.

2. Esența metodei

Cele mai întîlnite obiective de prelevare a probelor de apă sunt următoarele
- determinarea concentrației poluanților în afluenții reziduali;
- determinarea gradului de poluare în afluenții reziduali;
- obținerea datelor necesare pentru calcularea eficacității stațiilor de epurare a apelor uzate;
- verificarea încadrării în concentrațiile limitelor admisibile la evacuare;
- verificarea încadrării în încărcările limitei admisibile la evacuare.

3. Sursele normative metodice

1.IRS SR ISO 5767-10
Ghid pentru prelevarea apelor uzate (reziduale).
2.Igiena mediului.
3.СЭБ «Унифицированные методы исследования качества воды» M.1987.

4. Controlul calității

Controlul calității poate avea unul din următoarele obiective:
a) culegerea de date destinate controlului pe termen scurt sau lung al funcționării stațiilor de epurare a apelor uzate (de exemplu controlul creşterii biomasei în unități de epurare cu nămol activ, controlul unei etape de digestie anaerobă, controlul stațiilor de epurare a afluenților industriali);
b) culegerea de date destinate protecției stațiilor de epurare a apelor uzate (de exemplu protecția stațiilor de epurare a afluenților menajeri împotriva efectelor nocive ale afluenților industriali);
c) culegerea de date destinate controlului poluării (de exemplu controlul evacuărilor terestre, maritime şi pluviale).

5.Utilaj:

1. Frigider cu diapazonul de temperaturi t = 0-4°C.
2. Termometru t = -20-20°C, precizia ±1°C.
3. Borcan de sticlă de 3 l.
4. Borcan de sticlă de 1 l.

5. Vas de plastic de 1,5 l.
6. Vas de plastic de 3 l.

6.Metoda de prelevare

Staţiile de epurare a apelor uzate

Obiectivele tip sunt următoarele :

- controlul eficienței staţiei de epurare în ansamblu: se recomandă să se efectueze prelevări la intrările şi ieşirile principale din staţii ;
- controlul funcționării unor anumite unități sau a unor trepte de epurare : se recomandă să se efectueze prelevări la intrarea acestor unități.

Se desting de obicei două tipuri mari de probe :

a) probe punctuale
b) probe medii.

Probele punctuale - ansamblu volumului constituind proba prelevată de o singură dată . Acest tip de probă este util pentru determinarea componenței apelor reziduale la un moment dat. Atunci cînd variațiile de volum, de componență ale afluentului rezidual sunt mici, o probă punctuală poate fi reprezentativă în ceea ce priveşte componență pe o perioadă lungă. Prelevarea probelor funcționale este indispensabilă atunci cînd obiectivul programului de prelevare este evaluarea conformității cu standardele care nu se bazează pe o caracteristică medie. Atunci, cînd din contra estimarea calității este fondată pe caracteristici medii, întotdeauna trebuie să se utilizeze probe medii. Unele analize necesită utilizarea probelor funcționale de exemplu pentru dozarea materiilor grase, a oxigenului dizolvat, a clorului, a sulfaților. Rezultatele obținute nu vor fi aceleaşi dacă analizele nu sunt efectuate (sau întreprinse) imediat după prelevarea probelor sau dacă volumul prelevat nu este utilizat în acelaş timp. Probe punctuale sunt de obicei prelevate manual, dar şi utilizarea echipamentului automat este posibilă.

Probe medii - sunt obținute prin amestecarea mai multor probe funcționale prin prelevarea unei fracțiuni continue din afluentul rezidual. Există două tipuri de probe medii :

a) probe dependente de timp;
b) probe dependente de debit.

Probele medii dependente de timp se compun din probe punctuale, de volum constant, prelevate la intervale de timp constante în timpul perioadei de prelevare. Aceste prelevări sunt utile atunci cînd suntem interesați de calitatea medie a apelor uzate sau a afluenților (de exemplu pentru verificarea conformității cu un standard fondat pe calitatea medie sau pentru determinarea încărcării medii a unor anumite categorii de ape uzate dintr-o staţie de epurare şi atunci cînd debitul apelor uzate este constant).

Probele punctuale prelevate trebuie să fie amesticate în aşa mod încât volumul fiecărei probe să fie proporţional cu debitul sau volumul afluentului pe durata de prelevare.

Durata fiecărei perioade de prelevare a probelor trebuie făcută în funcţie de două criterii:

a) obiectivul prelevării, se poate de exemplu, să fie necesară evaluarea încărcării medii în materie organică a unei evacuări, pe mai multe perioade de 24 h, în care caz soluţia indicată este prelevarea de probe medii zilnice proporţionale cu debitul.

b) stabilirea probei, în exemplul descris la: a) nu v-a fi indicată prelungirea peste 24 h a perioadei de prelevare a probelor medii datorită riscului de alterare a compuşilor organici prezenţi în proba studiată. Durata totală a prelevării poate varia de la cîteva ore, pentru detecţia compuşilor organici volatili, la mai multe zile pentru analiza compuşilor organici stabili.

7.Conservarea, transport şi depozitare a probelor

Mijlocul cel mai curent de conservare a probelor de apă uzată constă în răcirea lor la o temperatură cuprinsă între 0˚C şi 4˚C. Durata stabilităţii probelor depozitate la această temperatură şi la întuneric este în mod normal de 24 h. În cazul anumitor substanţe analizate este admis să se congeleze probele la 18˚C, cu scopul de a asigura stabilitatea pe termen lung.

În cazul prelevării de probe medii pe perioade lungi, este convenabil să se considereze conservarea ca parte integrată a prelevării.

Este uneori necesar să se utilizeze mai multe depozitive de prelevare cu scopul de a dispune în final atît de probe care au suferit de un tratament de conservare, cît şi de probe care nu au suferit de un astfel de tratament. Se recomandă ca întotdeauna să se asigure consultarea laboratorului de analize asupra alegerii metodei de conservare şi a modului de transport şi depozitare ulterioară.

Şeful laboratorului **Gh. Copacinschi**

Şeful secţiei analiza apei **L. Borzencova**



R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МЕТОДЫ ОТБОРА, КОНСЕРВАЦИИ И ХРАНЕНИЯ ПРОБ

APA .02.35.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 **Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ** în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

МЕТОДЫ ОТБОРА, КОНСЕРВАЦИИ И ХРАНЕНИЯ ПРОБ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика позволяет проводить достоверный, надежный, своевременный и в достаточном обьеме отбор проб поверхностных и сточных вод.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Деференцированный подход к неоднородному, сложному составу поверхностных и сточных вод, с применением консервантов и особых условий отбора, транспортировки и хранения для каждого ингредиента и пробы в целом.

Отбор проб воды является важной частью ее анализа, необходимым условием правильности полученных результатов исследования и применимости их в практике. Ошибки, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя.

При отборе пробы следует учитывать многие обстоятельства. Выбор способа и само взятие пробы должны производить опытные, квалифицированные работники, лучше всего те, которые несут ответственность за проводимый анализ и оценку его результатов. При выполнении особо важных анализов желательно, чтобы о способе отбора пробы предварительно договорились все заинтересованные стороны.

Условия, которые следует соблюдать при отборе проб, настолько разнообразны, что дать подробные рекомендации для всех случаев и в соответствии со всеми требованиями невозможно. Поэтому ниже приведены лишь общие указания и даны наиболее важные общие принципы.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1.Ю.Ю. Лурье.Унифицированные методы анализа М.: Химия, 1974 с. 29-72

4. ТЕХНИКА ОТБОРА ПРОБ

4.1.Выбор места для отбора

Место для отбора пробы выбирают в соответствии с целями анализа и на основании исследования местности, причем учитываются все обстоятельства, которые могли бы оказывать влияния на состав пробы.

Место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного ознакомления с технологией производства, потребления воды, расположением цехов, системой канализации, назначением и работой отдельных элементов станции очистки и т.д.

4.2.Виды отбора проб

В зависимости от целей анализа применяют разовый или серийный отбор проб. При разовом отборе пробу берут один раз в определенном месте и рассматривают результат одного анализа.

В виду того, что качество воды в большинстве случаев изменяется как в разных местах данного обьекта, так и в различные периоды времени, в таких случаях применяют серийный отбор проб. При анализе серии взятых проб определяются изменения содержания наблюдаемых компонентов с учетом места, времени или обоих этих факторов.

Наиболее распространенный тип серийного отбора проб - через определенные промежутки времени. Такой отбор позволяет следить за изменением качества воды во времени или же в зависимости от ее расхода.

Обычно отбирают ряд проб для определения сезонных или дневных изменений качества воды, т.е. с интервалами в месяцах или часах.

4.3.Виды проб

Различают две основные пробы: простую и смешанную.

Простую пробу получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Анализ простой пробы дает сведения о составе воды в данный момент в одном месте.

Смешанную пробу получают, сливая простые пробы, взятые в одном и том же месте через определенные промежутки времени или отобранные в различных местах обследуемого обьекта. Эта проба должна характеризовать средний состав воды исследуемого обьекта, или средний состав за определенный период времени.

Средняя проба приготавливается обычно смешением равных частей проб, отобранных через равные промежутки времени.

Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период более суток. При необходимости последующего длительного хранения пробу консервируют; консервирующий реагент вводят в сосуд до отбора пробы.

4.4.Количество пробы, необходимое для анализа

Количество пробы, которое необходимо отбирать, зависит от числа определяемых компонентов. Для неполного анализа, при котором определяются только несколько компонентов или свойств воды: гигиеническая оценка, некоторые контрольные определения и т.д. - достаточно отобрать 1 л воды. Для более подробного анализа следует брать 2 л. Для полного анализа или для определения компонентов, которых очень мало в воде, требуется еще больший обьем пробы.

4.5.Сосуды для отбора и хранения проб

Чаще всего используются стеклянные бутыли, которые должны быть изготовлены из прозрачного, бесцветного, химически стойкого стекла. Бутыли могут быть цилиндрической или призматической формы, с

резиновой или притертой стеклянной пробкой, или со специальными пробками, имеющими пружинные крепления, с резиновым уплотнением. Если требуется особо прочный материал, то пользуются полиэтиленовыми бутылями с завинчивающимися пробками.

Для основной пробы обычно применяют бутыль емкостью 2 л.

Используюмую для проб посуду преварительно следует тщательно вымыть. Для мытья стеклянных и полиэтиленовых бутылей применяют концентрированную соляную кислоту (техническую), для обезжиривания используют синтетические моющие вещества. Сильно загрязненые стеклянные бутыли моют и обезжиривают хромовой смесью (к 35 мл насыщенного водного раствора бихромата калия осторожно приливают, перемешивая, 1 л концентрированной серной кислоты; применяют технические реактивы). Полное обезжиривание достигается пропариванием посуды водяным паром.

Прежде чем взять пробу, посуду следует ополоснуть несколько раз отбираемой водой. Бутыли, наполненные пробой, необходимо надписать или пронумеровать, чтобы не перепутать пробы. Надписи лучше делать нестирающейся краской. Номера следует записывать в дневник.

4.6.Запись о взятой пробе

Запись о взятой пробе производится в акте отбора проб воды. Цель записи об отборе каждой пробы - точный учет условий отбора. В акте следует указать точное название предприятия, где производится отбор проб, место отбора, задание на проведение анализов, характер проб, объем проб и способ консервации, гидрометеорологические условия, расход сточных вод, дата отбора проб. Акт отбора проб должен быть подписан представителем контролирующей организиции и уполномоченным представителем предприятия.

4.7.Основные указания для отбора проб воды из различных источников

Отбор проб из рек и ручьев. Усредненную пробу протекающей воды берут в местах наиболее сильного течения, лучше в фарваторе течения. Если цель исследования не указана, рекомендуется избегать отбора проб стоячей воды перед плотинами, в изгибах, глухих руковах. Пробу берут под поверхностью воды, лучше в верхней трети общей глубины (обычно 20 – 30 см под поверхностью). Пробы отбираются единовременно или серийно, простые или смешанные.

Отбор проб из водохранилищ, озер и прудов. Стоячие воды обычно неоднородны и различаются по качеству воды в различных местах и на различных глубинах. Поэтому следует осуществлять отбор проб с различных мест и глубин, пользуясь для этого глубинным пробоотборником. Зональный отбор проб должен осуществляться в наиболее короткий промежуток времени.

Не рекомендуется брать среднюю пробу из водохранилища, т.е. получать пробу смешением пропорциональных порций воды, взятых в разных местах водохранилища. Вследствие значительного различия качества воды в

этих порциях компоненты проб могут вступать во взаимодействие, что искажает истинное представление о качестве воды.

При отборе проб стоячей воды следует избегать мест с густыми порослями водяных растений. Качество воды, вытекающей из водоохранилища, лучше всего определять в пробе, взятой на соответствующей глубине непосредственно перед падением, а не с самого каскада.

Отбор проб из родников, колодцев, скважин и дренажей. Из искусственного водоприемника пробу берут под поверхностью воды непосредственно в бутыль пробоотборным прибором. Если источник снабжен сливной трубкой или желобком, пробу отбирают в сосуд со сливной трубки. В том случае, когда требуется предовратить потерю растворенных газов, конец трубки или желобка погружают в большую воронку с длинной трубкой, наполняют ее водой до краев, выжидают некоторое время, в течение которого вода переливается через край, и затем трубку воронки опускают на дно бутыли для пробы. После наполнения бутыли дают воде некоторое время перетекать через края бутыли. Если у источника нет водоприемника и исскуственного слива, то пробу текущей воды берут непосредственно в сосуд или с помощью насоса.

Пробы дренажной воды отбирают непосредственно из стока дренажных труб. Для дренажных канавок, в которых нет дренажных труб и где вода стекает по дну, используют чистые (лучше глинные) трубы длиной около 1 м. Трубу укладывают в канавку так, чтобы через нее протекала часть воды. Пробоотборный сосуд подставляют к концу труб и наполняют его. При наличии приемного желобка пробу отбирают за последним притоком или в водоприемнике. Надо следить за тем, чтобы не происходило загрязнение пробы с контрольных дорожек.

Отбор проб на водопроводных станциях, из сети водопроводных кранов. На водопроводных станциях пробы берут из выходной трубки насосов или из сборных желобов. При отборе из резервуара пробу берут под поверхностью воды.

Из водопроводных кранов пробы берут следующим образом. На кран надевают резиновый шланг, второй конец которого вводят в бутыль для пробы, опуская его на дно. Открывают медленно кран, пока вода не потечет непрерывной струей толщиной около 0,5 см. После наполнения сосуда водой его оставляют еще некоторое время под краном, пока температура ее не будет постоянной. Если требуется определить содержание токсичных веществ в водопроводной воде (медь, свинец и т.д.), проба берется сразу же после открытия крана. Тогда в пробу поступает та часть воды, которая долго оставалась в трубопроводе (например в течение ночи).

Отбор проб сточных вод. Проба, отражающая состав сточной воды, так же как и при анализе поверхностных вод, отбирается в месте наиболее сильного течения. При взятии пробы из сооружения следует учитывать возможность неравномерного распределения примесей по слоям. Если вода вытекает через отверстия или водослив, пробу можно брать непосредственно из падающей струи. Условия спуска сточных вод на разных предприятиях различны, поэтому в каждом отдельном случае следует поступать, сообразуясь с местными условиями и соблюдая приведенные указания.

4.8.Консервирование проб

Целью консервирования проб воды является сохранение компонентов, определяемых в воде, и ее свойств в том состоянии, в котором они находились в момент взятия пробы. Консервирование необходимо особенно в тех случаях, когда определяемый компонент подвергается изменениям и когда определение нельзя провести сразу же на месте отбора пробы или в тот же день в лаборатории.

В период времени между отбором пробы и ее анализом исследуемые вещества могут измениться в различной степени. Очень быстро изменяется температура и pH воды. Газы, содержащиеся в воде (например, кислород, двуокись углерода, сероводород или хлор), могут улетучиться из пробы или появиться в ней.

В неконсервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона.

Пробы для определения БПК нельзя консервировать. Эти определения следует проводить как можно раньше после отбора пробы вследствии возможности много протекания начальных стадий биохимических процессов.

Применение консервирующих средств не предохраняет полностью определяемое вещество от изменения, поэтому консервирование пробы следует анализировать в соответствующее время, обычно на следующий день, но не позднее чем на третий день после отбора пробы.

Биохимические процессы в пробе можно замедлить ее охлаждением до 3-4˚С.

Свойства воды, содержащиеся в ней
компоненты, возможность
консервирования и хранения

Компонент или свойство	Указания о консервировании, сроки определения после отбора проб	Сосуд для хранения пробы
1	2	3
Алюминий	Пробы отбирают в бутыли, промытые кислотой; определение проводят по возможности не позже чем через 2 ч; прибавляют 5 мл HCI на 1 л пробы (в случае надобности)	С, П
Аммиак и ионы аммония	Определение проводят сразу же; пробу хранят при 3-4˚С; прибавляют 1 мл H_2SO_4 на 1 л пробы; прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы; прибавляют 20-40 мл $HgCI_2$ на 1 л пробы	С, П
Анионоактивные синтетические моющие вещества	Прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы; прибавляют 20-40 мл $HgCI_2$ на 1 л пробы	С, П

Бораты	Обычно пробы не консервируют; их собирают в полиэтиленовые бутыли или в бутыли из стекла, из которого бор не выщелачивается	
БПК	Нельзя консервировать. Пробу хранить при 3-4˚С, обрабатывают не позднее чем через 24 ч	С
Взвешанные вещества	Пробы не консервируют; определение следует проводить не позже чем через сутки	С, П
Водородные ионы	См. «Кислотность»	
Гидроксильные ионы	См. «Кислотность», «Щелочность»	
Двуокись углерода	См. «Кислотность», «Карбонаты и двуокись углерода», «Щелочность»	
Детергенты	Пробы анализируют по возможности скорее, применяя охлаждение до 3-4˚С. Анализируют не позднее 24 ч после отбора	
Железо	Общее содержание железа: прибавляют 25 мл азотной кислоты на 1 л пробы. Различные формы железа: прибавляют 25 мл раствора ацетата натрия (68 г CH_3COONa x $3H_2O$ в 500 мл H_2O) и 25 мл раствора уксусной кислоты (166,7 мл CH_3COOH в расчете на 100%-ную в 500 мл H_2O) на 1 л пробы. При взятии пробы следует избегать соприкосновение воды с воздухом. (Внимание! Возможно адсорбция железа стенками сосуда).	С, П
Жесткость	Пробы не консервируют (см. «Кальций», «Магний»)	С, П
Ионы аммония	Определение проводят сразу же после отбора пробы или пробы хранят при 3-4˚С или прибавляют 1 мл H_2SO_4 на 1 л пробы или прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы	С, П
Калий	Пробы нельзя консервировать	П
Кальций	Пробы обычно не консервируют	С, П
Карбонаты и двуокись углерода	См. “Кислотность” и “Щелочность”	

Кислород	Пробы нельзя консервировать; их собирают в кислородные склянки, предназначенные для этой цели, при этом лучше всего использовать специальную надставку. Пробы надо фиксировать на месте прибавлением соответствующих реактивов	С
Кислотность	Пробы нельзя консервировать; определение проводят сразу же на месте или производят отбор пробы при помощи специальной надставки (как при определении кислорода). Сосуд заполняют пробой полностью, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. При транспортировке предохраняют пробу от нагревания и определение проводят не позднее чем через сутки	С
Медь	Прибавляют 5 мл HNO_3 на 1 л пробы; прибавляют 5-10 мл HCI (1 : 1) на 1 л пробы. (Внимание! Возможно адсорбция меди стенками сосуда).	С, П
Натрий	Пробы не консервируют	П
Никель	Прибавляют 5 мл HNO_3 на 1 л пробы (нельзя консервировать при наличии цианидов)	С, П
Нитраты	Определение проводят в день взятия пробы или прибавляют 1 мл H_2SO_4 на 1 л пробы или пробу охлаждают до 3-4˚С или прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы или прибавляют 20-40 мл $HgCI_2$ на 1 л пробы	С, П
Нитриты	Определение проводят сразу же после отбора пробы или прибавляют 1 мл H_2SO_4 на 1 л пробы или пробу охлаждают до 3-4˚С или прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы или прибавляют 20-40 мл $HgCI_2$ на 1 л пробы	С, П
Общее содержание фосфора	Пробы обычно не консервируют. (Внимание! Возможно адсорбция фосфатов стенками бутыли). Нельзя консервировать кислотой (см. ”Фосфаты”)	С, П
Озон	Пробы нельзя консервировать; определение надо проводить сразу же после взятия пробы (стойкость озона в пробе повышается при охлаждении пробы и понижении pH)	С

Окисляемость	По Кубелю: прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 2) на 100 мл пробы; при определении надо учитывать количество прибавленной кислоты; окисление бихроматом: прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л пробы; пробу хранить при 3-4˚С, обрабатывают не позднее чем через 24 ч	С
pH	См. «Кислотность»	
Растворенные вещества	Пробы не консервируют; определение надо проводить не позже чем через сутки	С, П
Свинец	Прибавляют 3 мл HNO_3 концентрированной на 1 л пробы; прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты на 1 л пробы	С, П
Сульфаты	Пробы обычно не консервируют: пробу охлаждают до 3-4˚С или прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы или прибавляют 2 мл HNO_3 на 1 л пробы	С, П
Сульфиды и сероводород	Пробы надо собирать в отдельные бутыли, лучше всего с надставкой (как для определения кислорода); прибавляют 10 мл 10%-ного раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л пробы или пробы не консервируют (сточные фенольные воды). Растворенные сульфиды: определение надо проводить как можно раньше после отбора пробы, не консервируя ее	С
Фенолы	Пробы, содержащие менее 100 мг/л фенолов, можно консервировать добавлением 1 г $CuSO_4$ и H_3PO_4 до pH 4. Анализируют в течение 24 ч; пробы содержащие менее 0,05 мг/л фенолов, надо анализировать сразу после отбора	С
Фосфаты	Определение проводят как можно раньше после отбора пробы или прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы и определение проводят в тот же день. Пробы нельзя консервировать кислотой	С, П
Фториды	Пробы отбирают в полиэтиленовые бутыли, которые перед этим не были использованы для хранения в них проб с высоким	П

	содержанием фторидов	
Хлориды	Пробы обычно не консервируют, в исключительных случаях прибавляют 2-4 мл $CHCI_3$ на 1 л пробы, чтобы подавить биохимические процессы	С, П
Хром	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы. Если надо раздельно определить Cr (III) и Cr (IV), определение проводят в тот же день. (Внимание! Возможно адсорбция хрома стенками бутыли.) Пробы не консервируют	С, П
Цинк	Прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л пробы (нельзя консервировать пробы при наличии в них цианидов)	С, П
Щелочность	Пробы нельзя консервировать; определение проводят сразу; бутыль заполняют пробой доверху и приступают к анализу не позднее чем через сутки	С, П

Примечание:
С- сосуд для хранения из стекла,
П- сосуд для хранения из полиэтилена.

5. ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Характерной чертой большей части проб воды является их непостоянный состав. Подавляющее число компонентов и свойств воды следует определять по возможности в только что отобранной пробе.

Если нельзя обеспечить полностью соответствующие условия работы на месте отбора пробы, рекомендуется доставлять пробы в стационарные лаборатории. Транспортировать пробы следует быстро и осторожно. Желательно, чтобы проба была доставлена в лабораторию в день отбора. Пробы доставляют на автотранспорте лаборатории под надзором ее работников.

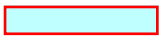
Для перевозки бутыли с пробами укладывают в специальные ящики с перегородками так, чтобы каждая бутыль была помещена в изолированное отделение. При морозной погоде стеклянные бутыли следует предохранять от замерзания в них пробы или пользоваться полиэтиленовыми бутылями. В большинстве случаев достаточно предохранить пробы от соприкосновения с атмосферным воздухом и защищать их от нагревания при перевозке. Поэтому бутыли должны быть наполнены жидкостью доверху, без пузырьков воздуха и уложены в теплоизоляционную тару.

Если пробы для определения отдельных компонентов нельзя транспортировать кратчайшим путем с соблюдением всех мер предосторожности, применяют консервирование или фиксацию проб на месте.

Следует избегать какого бы то ни было хранения проб воды. Все меры должны быть направлены на то, чтобы сохранить содержание отдельных компонентов в отобранной пробе без изменений за время между отбором и началом анализа, т.е. обычно до следующего утра.

Şeful laboratorului Gh.Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L.Borzencova





R E P U B L I C A M O L D O V A

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

APA. 02.36.05.

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitico-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2005

IES

ELABORAT de direcția control analitico-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Institutul Național de Ecologie şi Inspectoratului Ecologic de Stat.

APROBAT de Ministrul Ecologiei şi Resurselor Naturale al Republicii Moldova

IES 2005 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului normativ în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

При проведении анализов могут происходить те или другие ошибки. Иногда эти ошибки являются следствием случайных причин: несовершенства наших органов чувств, изменений внешних условий (температуры, давления, влажности), иногда же они происходят в результате несовершенства применяемых приборов и поэтому повторяются постоянно при наблюдениях.

Ошибки анализа, зависящие от случайных причин и несовершентсва органов чувств наблюдателя, называются случайными.

Ошибки, которые зависят от постоянных причин и повторяются при всех анализах, называются систематическими.

РАСЧЕТ СРЕДНЕЙ АРИФМЕТИЧЕСКОЙ ОШИБКИ АНАЛИЗА

Пример:

При титровании кислотой одного и того же объема щелочи расходуются различные объемы кислоты: 15,26; 15,07; 15,18; 15,65; 15,22; 15,36; 15,45; 15,60; 15,43; 15,10 мл. Эти расхождения могут быть объяснены неточностью определения конца реакции, неточностью расчета, не полным стеканием жидкости по стенкам бюретки и т.п.; все это источники случайных ошибок. Если же при проверки бюретки окажется, что в результате неправильного нанесения делений на ней объем 15 мл соответствует в действительности 14,9 мл, то это является причиной систематической ошибки, которая будет повторяться во время всех работ с данной бюреткой.

Из ряда повторов анализа можно вывести среднее арифметическое значение измеряемой величины, приближающееся к ее истинному значению.

Среднее арифметическое значение результатов анализов равно сумме полученных величин деленное на число повторов анализа.

Так, для указанного выше случая среднее значение объема кислоты составляет:

$$\frac{15{,}26 + 15{,}07 + 15{,}18 + 15{,}65 + 15{,}22 + 15{,}35 + 15{,}43 + 15{,}60 + 15{,}43 + 15{,}10}{10} =$$

$$= \frac{153{,}28}{10} = 15{,}33 \text{ мл}$$

Для общего случая, если имеется ряд результатов m_1, m_2, m_3..... среднее арифметическое (М) определяется по формуле:

$$M = \frac{m_1 + m_2 + m_3.....}{n} = \frac{\sum m}{n} \qquad (1)$$

где n – число повторов анализа.

Отдельные результаты анализа могут более или менее отклоняться от среднего значения. Эти отклонения характеризуют ошибку анализа.

Случайные ошибки имеют разные знаки. Когда результат одного анализа превышает значение средней величины, ошибка опыта считается положительной. Когда результат анализа меньше среднего значения, ошибка считается отрицательной. Чем больше проводитьсяповторов анализа, тем ближе среднее значение измеряемой величины к ее действительному значению, так как при суммировании результатов повторов анализа, положительные и отрицательные ошибки взаимно уничтожаются.

РАСЧЕТ АБСОЛЮТНОЙ ОШИБКИ ПОВТОРОВ АНАЛИЗА

Абсолютной ошибкой наблюдений (f) называется разность между полученным результатом анализа (m) и средним арифметическим (М):

$$f = m - M \qquad (2)$$

Чем точнее проведено выполнение анализа, тем меньше будут ошибки анализа. Пример, ошибки анализа имеют значение в мл:

$$f_1 = 15{,}26 - 15{,}33 = -0{,}07$$
$$f_2 = 15{,}07 - 15{,}33 = -0{,}26$$
$$f_3 = 15{,}18 - 15{,}33 = -0{,}15$$
$$f_4 = 15{,}62 - 15{,}33 = +0{,}32$$
$$f_5 = 15{,}22 - 15{,}33 = -0{,}11$$
$$f_6 = 15{,}36 - 15{,}33 = +0{,}03$$
$$f_7 = 15{,}43 - 15{,}33 = +0{,}10$$
$$f_8 = 15{,}60 - 15{,}33 = +0{,}27$$
$$f_9 = 15{,}43 - 15{,}33 = +0{,}10$$
$$f_{10} = 15{,}10 - 15{,}33 = -0{,}23$$

Если среднее значение вычислено верно, то сумма всех ошибок должна быть равна нулю:

$$\sum f = 0 \qquad (3)$$

Для характеристики точности повторов анализа вычисляют среднее значение ошибки всех повторов. В простейшем случае оно может быть вычисленно, как среднее арифметическое отдельных ошибок без учета знака ошибки:

$$f\,cp = \frac{\sum f}{n} \qquad (4)$$

РАСЧЕТ СРЕДНЕЙ КВАДРАТИЧНОЙ ОШИБКИ АНАЛИЗА

При более точных расчетов принято вычислять средние квадратичные ошибки анализа. При вычеслении квадратичных ошибок, во-первых, избегают влияния знака, так как при возведении в квадрат всегда получаются положительные числа, а во-вторых, при этом выявляется роль ошибок в анализах, которые дают результаты, значительно отличающиеся от среднего значения повторяемых анализов. Формулы для вычесления квадратичных ошибок приведены ниже.

Квадратичную ошибку отдельно проводимого анализа данной серии вычисляют по формуле

$$F_m = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}}$$

а квадратичную ошибку среднего значения данной серии по формуле:

$$F_M = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n\,(n-1)}} \qquad (5)$$

Пример

$$f\,cp = \frac{0{,}07 + 0{,}26 + 0{,}15 + 0{,}32 + 0{,}11 + 0{,}03 + 0{,}10 + 0{,}27 + 0{,}10 + 0.23}{10} =$$

$$= \frac{1{,}54}{10} = 0{,}15 \text{ мл}$$

$$F_m = \sqrt{\frac{0{,}07^2 + 0{,}26^2 + 0{,}15^2 + 0{,}32^2 + 0{,}11^2 + 0{,}03^2 + 0{,}10^2 + 0{,}27^2 + 0{,}10^2 + 0.23^2}{10 - 1}} =$$

$$= \sqrt{\frac{0{,}3557}{9}} = 0{,}20 \text{ мл}$$

$$F_M = \sqrt{\frac{0{,}3557}{10 \times 9}} = 0{,}06 \text{ мл}$$

Как видно из приведенного расчета, значение ошибок одного анализа значительно превышают среднюю квадратичную ошибку среднего значения повторов. Следовательно, в этих случаях эксперементатором допущенны грубые ошибки измерения и такие результаты должны быть отброшены. В соответствии с законами математической статистики грубыми ошибками считают те измерени, для которых:

$$f > 3 F_M$$

В приведенном примере такими измерениями являются 2-е, 4-е, 8-е и 10-е измерения, которые должны быть отброшенны. Для оставшихся данных следует вторично расчитать среднее значение и все остальные величины. Отметим, что большое количество грубых ошибок – больше 10 -20% - ставит под сомнение точность проведенных повторов анализа. В представленом примере число грубых ошибок составляет 40%, что свидетельствует о недостоверном проведении анализа.

Среднее значение серии результатов анализа с учетом средней квадратичной ошибки вычисляют по формуле:

$$M_{ср} = M \pm F_M \qquad (6)$$

Для нашего примера после второго пересчета получаем :

$$M_{ср} = 15{,}31 \pm 0{,}04$$

Средная квадратичная ошибка характеризует точность результатов опытов, если анализы выполнены не точно, то полученные значения измеряемых величин резко отличаются друг от друга , а квадратичная ошибка слишком велика.

Для оценки точности выполнения анализов по квадратичной ошибки среднего значения сравнивают ее с точностью отсчетов на применяемых приборах, если она лежит в пределах точности отсчетов, то измерения проведены удовлетворительно. В разобранном примере $F_M = 0{,}04$. На бюретках отсчеты могут быть сделаны с точностью до 0,02 мл следовательно, в данном случае квадратичная ошибка превышает точность отсчетов по бюретке. Очевидно, что измерение проделано с недостаточной точностью. (Следует иметь ввиду, что приведенные выкладки применимы для выполнения анализов с применением микробюреток). Для уменьшения средней квадратичной ошибки необходимо увеличивать число повторов анализов, обращать внимание на число отсчетов. Если придостаточной точности отсчетов ошибка все же велика, источником ошибки могут быть следующие причины : используемая при проведении анализа посуда не соответствует требованию « химически чистая», бюретка имеет дефект.

Все расчеты по определению средней квадратичной ошибки удобнее всего распологать в виде таблицы. Приведенный пример представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Пример расчета ошибки повторяемого анализа

№ опыта	Отсчитанный объем V мл	f	f^2	Среднее значение
1-я серия расчетов				
1	15,26	-0,07	0,0049	$V_{ср} = \frac{153,28}{10} = 15,33$
2	15,07	-0,26	0,0676	
3	15,18	-0,15	0,0225	
4	15,65	+0,32	0,1024	
5	15,22	-0,11	0,0121	
6	15,36	+0,03	0,0009	
7	15,43	+0,10	0,0100	
8	15,60	+0,27	0,0729	
9	15,43	+0,10	0,0100	$F_M = \sqrt{\frac{0,3557}{10 \times 9}} = 0,06$
10	15,10	+0,23	0,0529	
	153,28		0,3557	
2-я серия расчетов				
1	15,26	-0,05	0,0025	$V_{ср} = \frac{91,88}{6} = 15,31$
2	-	-		
3	15,18	-0,13	0,0196	
4	-	-	-	
5	15,22	-0,09	0,0081	
6	15,36	+0,05	0,0025	
7	15,43	+0,12	0,0144	$F_M = \sqrt{\frac{0,0615}{6 \times 5}} = 0,04$
8	-	-	-	
9	14,43	+0,12	0,0144	
10	-	-	-	
	91,88		0,0617	

При проведении анализов физико-химическими методами ошибки могут возникнуть на разных этапах работы, в качестве основных этапов можно указать следующие:

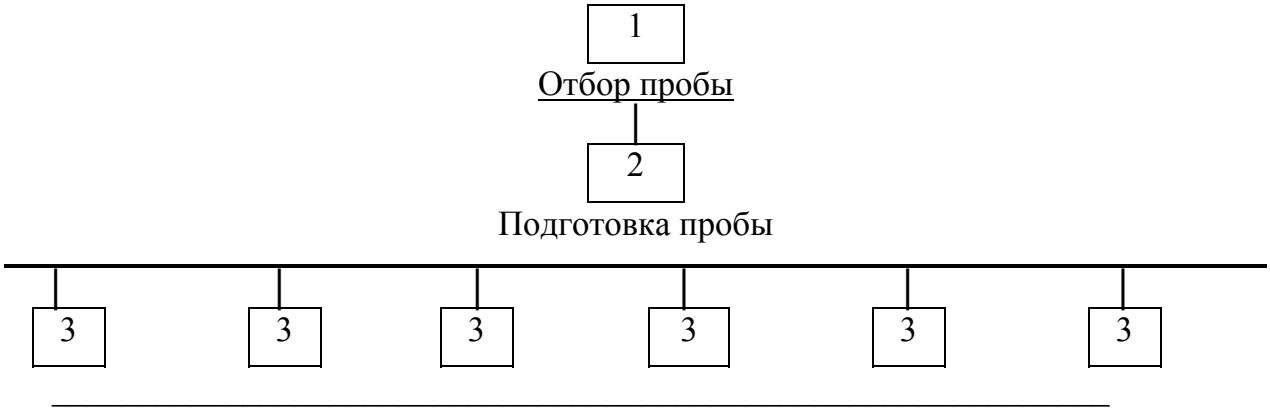
1) отбор средней пробы (ошибка F_1);
2) подготовка объема пробы к анализу, выделение анализируемого вещества (экстракция), создание необходимой окраски (ошибка F_2);
3) проведение физико-химического измерения (ошибка F_3).

На каждом из указанных этапов возникающие ошибки различны по величине, и общая ошибка анализа в целом может быть определена из отдельных этапов по формуле:

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F^2_1 + F^2_2 + F^2_3}$$

В некоторых случаях бывает необходимо определить ошибки на каждом из указанных этапов. Тогда проводят ряд параллельных анализов по приведенным ниже схемам и устанавливают эти ошибки.

Чтобы определить ошибку физико-химических измерений, отобранную пробу обрабатывают, а затем делят на несколько параллельных проб, проводят необходимые измерения. При таком способе работы ошибка анализа связана исключительно с ошибкой, допускаемой при физико-химических измерениях. Ниже приведен схематический ход такого определения:

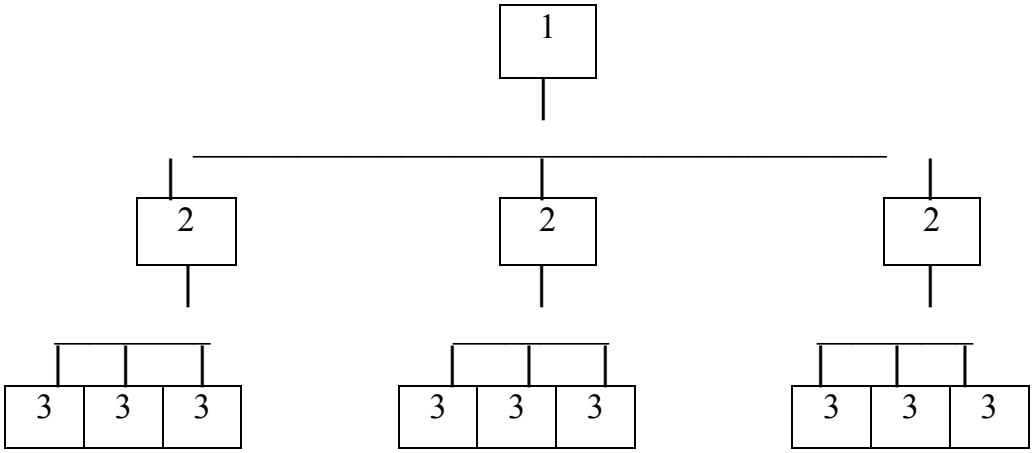


Параллельные физико-химические измерения

В этом случае суммарная ошибка определения равна ошибки физико-химических измерений:

$$F_{\sum} = F_3$$

Для определения ошибки, возникающей при подготовке анализа, отобранный первоначально объем воды делят на несколько аликвотных частей, каждую из них обрабатывают отдельно и проводят физико-химические измерения повторяемого ряда параллельных анализов. Схематический ход в этом случае можно представить так:



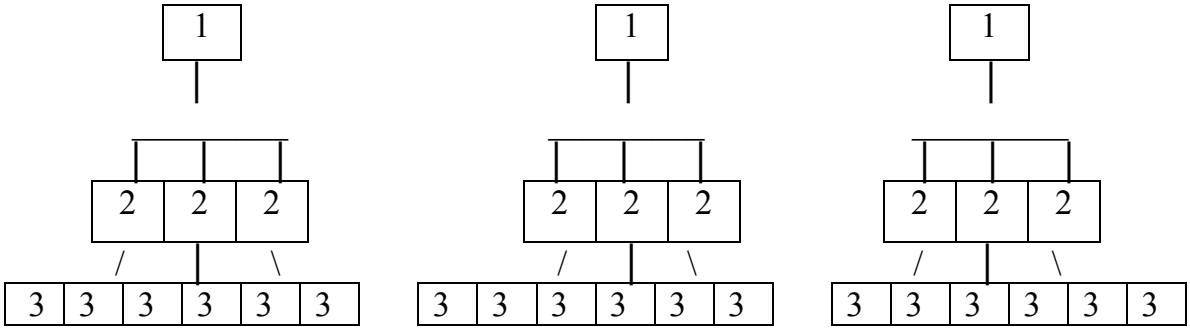
При такой схеме проведения опыта суммарная ошибка будет зависить не только от ошибки связанной с физико-химическими измерениями, но и от ошибки, связанной с подготовкой параллельно анализируемуего образца.

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F^2_2 + F^2_3}$$

Если ошибка физико-химического определения известна (определена по предыдущей схеме),то влияние параллельной подготовки повторяемого анализа, определяется по формуле:

$$F_2 = \sqrt{F^2_{\Sigma} - F^2_3}$$

Наконец, для определения ошибки, возникающей при отборе пробы проводят ряд анализов из параллельно отобранных проб. Схему определения в этом случае можно представить так:



Суммарную ошибку такого определения вычисляют по формуле:

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F^2_1 + F^2_2 + F^2_3}$$

Откуда, если извесны F_2 и F_3:

$$F_1 = \sqrt{F^2_{\Sigma} - F^2_2 - F^2_3}$$

ВЛИЯНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ОШИБКИ НА ТОЧНОСТЬ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Систематическими ошибками называют погрешности, одинаковые по знаку, происходящие от определенных причин, влияющих на результат либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения его. Систематические ошибки можно предусмотреть и устранить их или же внести соответствующие поправки.

Ошибки методические. Эти ошибки зависят от особенности применяемого метода анализа, например от не вполне количественного протикания реакции, на котором основано определение, от частичной растворимости осадка, от соосаждения вместе с ним различных примесей, от свойств применяемого индикатора и т.д. Методические ошибки составляют наибольшую причину искажения результатов, устранить их трудно.

Ошибки зависящие от применяемых приборов и реактивов. Сюда относятся ошибки, связанные с недостаточной точностью весов, неправеренных разновесок или сосудов для точного измерения объемов.

Ошибки оперативные. Они происходят от неправильного выполнения или недостаточно тщательного выполнения операций (промывание осадка, чрезмерное прокаливание осадка, неправильного способа выливания растворов из пипеток).

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ОШИБКИ АНАЛИЗА

Абсолютные значения ошибок не всегда достаточны для характеристики точности проведенных анализов, так как они не связаны с абсолютным значением определяемой величины.

Поэтому часто прибегают к определению относительных ошибок.

Относительной ошибкой анализа (ε) называется отношение величины абсолютной ошибки (f) анализа к абсолютному значению измеряемой величины (N):

$$\varepsilon = \frac{f}{N}$$

или в процентах:

$$\varepsilon = 100\,\frac{f}{N}$$

Из выше приведенных формул и расчетов видно, что если при вычислении результатов анализа одну из измеряемых величин приходиться делить на другую, то ошибки отдельных измерений могут частично или полностью компенсировать друг друга. Такая компенсация ошибок весьма выгодна, и нужно стараться выполнять определения так, чтобы она имела место.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.С.Ляликов. Физико-химические методы анализа. М.: Химия,1964 с.10.
2. В.Н. Алексеев. Количественный анализ. М.: Химия, 1972 с. 44.

Şeful laboratorului Gh.Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L.Borzencova

SM SR ISO 5664:2007

S T A N D A R D M O L D O V E A N

CALITATEA APEI

Determinarea conținutului de amoniu
Metoda prin distilare şi titrare

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chişinău 16.02 08

CSM 13.060.50

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR ISO 5664:2007
Mai 2007

CALITATEA APEI
Determinarea conţinutului de amoniu
Metoda prin distilare şi titrare

IDT SR ISO 5664:2001

Water quality. Determination of ammonium. Distillation and titration method

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Apă, calitate, analiză, determinare conţinut, ion amoniu, metodă prin distilare, determinare titru

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR ISO 5664:2001 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de amoniu. Metoda prin distilare și titrare". Drepturile de autor aparțin ASRO și ISO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Качество воды. Определение содержания аммония. Метод дистилляции и титрования

ICS 13.060.50

STANDARD ROMÂN

SR ISO 5664
Noiembrie 2001
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea conținutului de amoniu
Metoda prin distilare şi titrare

IDT ISO 5664:1984

Water quality. Determination of ammonium. Distillation and titration method

Qualité de l'eau. Dosage de l'ammonium. Méthode par distillation et titrimétrie

APROBARE | Aprobat de Directorul General al ASRO la 28 noiembrie 2001
Înlocuieşte STAS 6328-85 şi STAS 8683-70

CORESPONDENȚĂ | Prezentul standard este identic cu Standardul Internațional ISO 5664:1984, Calitatea apei. Determinarea conținutului de amoniu. Metoda prin distilare şi titrare

This standard is identical with the International Standard ISO 5664:1984, Water quality. Determination of ammonium. Distillation and titration method

La présente norme est identique à la Norme internationale. ISO 5664:1984, Qualité de l'eau. Dosage de l'ammonium. Méthode par distillation et titrimetrie

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, analiză, determinare conținut, ion amoniu, metodă prin distilare, determinare titru

ASOCIAȚIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO),
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
Direcția generală: Tel. + 40 1 211 32 96, Fax + 40 1 210 08 33
Direcția Standardizare: Tel. + 40 1 310 43 08 sau + 40 1 310 43 09, Fax + 40 1 315 58 70

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă traducerea versiunii franceze a ISO 5664-1984.

Versiunea română a fost recunoscută de ISO şi are aceeaşi valabilitate ca versiunea oficială.

Standardul reprezintă revizuirea STAS 6328-85, Apă potabilă. Determinarea amoniacului şi STAS 8683-70, Ape de suprafață şi ape uzate. Determinarea azotului amoniacal, pe care le înlocuieşte.

Standardul descrie o metodă de analiză performantă pentru determinarea amoniului prin distilare şi titrare.

Limita de detecție a metodei este de $\rho_N = 0,2$ mg/l.

Elaborarea prezentului standard prezintă o importanță deosebită pentru controlul calității diferitelor categorii de ape, deoarece amoniul este un indicator de calitate a cărui concentrație este limitată în legislația națională de mediu.

Versiunea română

CALITATEA APEI. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE AMONIU. METODA PRIN DISTILARE ŞI TITRARE

Preambul

ISO (Organizaţia Internaţională de Standardizare) este o federaţie mondială de organisme naţionale de standardizare (comitete membre ISO). Elaborarea standardelor internaţionale este încredinţată comitetelor tehnice ale ISO. Fiecare comitet membru interesat într-o tematică pentru care a fost creat comitetul tehnic are dreptul să facă parte din acel comitet. Organizaţiile internaţionale, guvernamentale şi neguvernamentale care întreţin legături cu ISO, participă de asemenea la lucrări.

Proiectele standardelor internaţionale adoptate de comitetele tehnice sunt supuse votului comitetelor membre, înaintea acceptării lor ca standarde internaţionale de Consiliul ISO.

Standardul internaţional ISO 5664 a fost elaborat de comitetul tehnic ISO/TC 147, *Calitatea apei*, şi a fost supus votului comitetelor membre în decembrie 1982.

A fost aprobat de comitetele membre ale următoarelor ţări:

Africa de Sud	Egipt	Mexic
Australia	Elveţia	Noua Zeelandă
Austria	Finlanda	Olanda
Belgia	India	Polonia
Brazilia	Iran	România
Canada	Irak	Spania
Cehoslovacia	Italia	Suedia
China	Japonia	Tailanda
Coreea, Republica Populară Democrată	Marea Britanie	Ungaria
Danemarca		URSS

Nu a fost aprobat de comitetul membru al următoarei ţări:

Germania.

1 Obiect

Prezentul Standard Internaţional stabileşte metoda prin distilare şi titrare pentru determinarea conţinutului de amoniu din ape brute, ape potabile şi ape uzate.

2 Domeniu de aplicare

2.1 Interval de determinare

Se poate determina o concentraţie de azot amoniacal de până la 10 mg/l din proba de analizat. Pentru o probă de analizat de 10 ml, aceasta corespunde la o concentraţie în probă de până la ρ_N = 1000 mg/l.

2.2 Limită de detecţie

Limita de detecţie, determinată experimental (4 grade de libertate) pentru o probă de analizat de 250 ml, este de ρ_N = 0,2 mg/l.

2.3 Sensibilitate

Utilizând o probă de analizat de 100 ml, 1,0 ml acid clorhidric soluţie 0,02 moli/l corespunde la o concentraţie de ρ_N = 2,8 mg/l.

2.4 Interferenţe

Interferenţa cea mai mare provine de la uree, care în condiţiile specificate distilă ca amoniac, conducând la rezultate mai mari. Aminele volatile interferează de asemenea deoarece distilează odată cu amoniacul şi reacţionează cu acid în cursul distilării, conducând la rezultate mai mari. Cloraminele prezente în probele de apă clorinate sunt şi ele determinate.

3 Principiu

Ajustarea pH-ului probei de analizat între 6,0 şi 7,4. Adăugarea de oxid de magneziu în scopul obţinerii unor condiţii uşor alcaline, distilarea amoniacului liber şi colectarea lui într-un flacon receptor conţinând soluţie de acid boric. Titrarea amoniacului distilat cu soluţie titrată de acid, în prezenţa unei soluţii borice de roşu de metil şi albastru de metilen ca indicator.

4 Reactivi şi produse

Pe tot parcursul analizei se utilizează numai reactivi de calitate analitică recunoscută şi numai apă preparată conform 4.1

4.1 Apă, lipsită de amoniu, preparată prin una din următoarele metode.

4.1.1 Metodă prin schimb ionic

Se trece apă distilată printr-o coloană umplută cu răşină schimbătoare de cationi puternic acidă (forma hidrogen) şi se colectează eluatul într-un flacon de sticlă prevăzut cu dop rodat de sticlă. Pentru conservare se adaugă aproximativ 10 g din aceeaşi răşină la fiecare litru de eluat colectat.

4.1.2 Metodă prin distilare

Se adaugă 0,10 ml ± 0,01 ml acid sulfuric (ρ = 1,84 g/ml) la 1000 ml ± 10 ml apă distilată şi se redistilă această apă acidulată într-un aparat de sticlă. Se aruncă primii 50 ml distilat şi apoi se colectează distilatul într-un flacon de sticlă prevăzut cu dop rodat de sticlă. Se adaugă aproximativ 10 g răşină schimbătoare de cationi puternic acidă (forma hidrogen) la fiecare litru de distilat colectat.

4.2 Acid clorhidric, ρ = 1,18 g/ml.

4.3 Acid clorhidric, soluţie titrată c(HCl) = 0,10 moli/l.

Se prepară această soluţie prin diluarea acidului clorhidric (4.2). Se determină factorul acestei soluţii prin metode obişnuite de analiză. Ca alternativă, se pot utiliza soluţii de concentraţie garantată.

4.4 Acid clorhidric, soluţie titrată c(HCl) = 0,02 moli/l.

Se prepară această soluţie prin diluarea acidului clorhidric (4.2). Se determină factorul acestei soluţii prin metode obişnuite de analiză. Ca alternativă, se pot utiliza soluţii de concentraţie garantată, din comerţ, sau o soluţie diluată obţinută plecând de la soluţia titrată de acid clorhidric (4.3).

4.5 Acid boric/indicator, soluţie.

4.5.1 Se dizolvă 0,5 g ± 0,1 g roşu de metil (solubil în apă) în aproximativ 800 ml apă şi se diluează la 1 litru.

4.5.2 Se dizolvă 1,5 g ± 0,1 g albastru de metilen în aproximativ 800 ml apă şi se diluează la 1 litru.

4.5.3 Se dizolvă 20 g ± 1 g acid boric (H_3BO_3) în apă caldă. Se răceşte la temperatura ambiantă. Se adaugă 10,0 ml ± 0,5 ml soluţie de indicator roşu de metil (4.5.1) şi 2 ml ± 0,1 ml soluţie de indicator albastru de metilen (4.5.2) şi se aduce la 1 litru cu apă.

4.6 Albastru de bromtimol, soluţie de indicator 0,5 g /l.

Se dizolvă 0,5 g ± 0,02 g albastru de bromtimol în apă şi se diluează la 1 litru.

4.7 Acid clorhidric, soluţie 1 % (V/V).

Se diluează 10 ml ± 1 ml acid clorhidric (4.2) la 1 litru cu apă.

4.8 Hidroxid de sodiu, soluţie 1 mol/l.

Se dizolvă 40 g ± 2 g hidroxid de sodiu în aproximativ 500 ml apă. Se răceşte la temperatura ambiantă şi se aduce la 1 litru.

4.9 Oxid de magneziu, pulbere, fără carbonat.

Se încălzeşte oxidul de magneziu la 500 °C pentru eliminarea carbonaţilor.

4.10 Regulatori de fierbere.

Agent antispumant, de exemplu bucăţele de ceară de parafină.

5 Aparatură

Material curent de laborator şi

Aparat de distilare, compus dintr-un balon de distilare cu o capacitate de la 800 ml până la 1000 ml, legat de un cap de distilare cu deflegmator şi un refrigerent vertical dispus astfel încât capătul acestuia să poată fi introdus în soluţia absorbantă.

NOTĂ ASUPRA SPĂLĂRII PRELIMINARE A APARATULUI DE DISTILARE

Operaţia următoare se efectuează de fiecare dată când aparatul nu a fost utilizat mai multe zile.
Se introduc aproximativ 350 ml apă lipsită de amoniu (4.1) în balonul de distilare. Se adaugă câteva bucăţele de regulator de fierbere (4.10), se asamblează aparatul şi se distilă până se colectează aproximativ 100 ml apă. Se aruncă distilatul şi reziduul din balonul de distilare.

6 Prelevare şi probe

Probele pentru laborator trebuie prelevate în recipiente de polietilenă sau de sticlă. Ele trebuie analizate cât mai repede posibil sau conservate până la analiză la o temperatură cuprinsă între 2 °C şi 5 °C. Se poate efectua de asemenea o acidulare cu acid sulfuric la pH < 2 pentru a facilita conservarea, cu condiţia evitării contaminării probei acidulate prin absorbţie de amoniac din atmosferă.

7 Mod de lucru

7.1 Alegerea volumului probei de analizat

Dacă se cunoaşte cu aproximaţie conţinutul de amoniac din probă, se alege volumul de probă de analizat conform tabelului 1.

Tabelul 1

Concentraţie de amoniu, ρ_N	Volum probă de analizat*
mg/l	ml
până la 10	250
de la 10 până la 20	100
de la 20 până la 50	50
de la 50 până la 100	25

*Când se utilizează pentru titrare, soluţie titrată de acid clorhidric (4.4)

7.2 Determinare

7.2.1 Se introduc 50 ml ± 5 ml soluţie de acid boric/indicator (4.5) în flaconul de colectare al aparatului de distilare. Se urmăreşte ca extremitatea refrigerentului să se găsească în soluţia de acid boric. Se măsoară volumul probei de analizat ales (a se vedea 7.1) şi se introduce în balonul de distilare.

NOTĂ - Dacă proba de analizat conţine clor, se adaugă câteva cristale de tiosulfat de sodiu pentru a-l elimina.

Se adaugă câteva picături de soluţie indicator albastru de bromtimol şi, dacă este necesar, se ajustează pH-ul între 6,0 (indicator galben) şi 7,4 (indicator albastru) utilizând fie soluţie de hidroxid de sodiu (4.8), fie soluţie de acid clorhidric (4.7), după caz. Se aduce apoi volumul total din balonul de distilare la aproximativ 350 ml cu apă lipsită de amoniac (4.1)

Se adaugă la conţinutul balonului de distilare, 0,25 g ± 0,05 g hidroxid de magneziu pulbere (4.9)[N1)] şi câteva bucăţele regulator de fierbere (4.1). [Adăugarea agentului de spumare (4.11) poate fi necesară pentru anumite probe de ape uzate]. Se conectează imediat balonul de distilare la aparat.

7.2.2 Se încălzeşte balonul de distilare astfel încât să se colecteze distilatul la un debit de aproximativ 10 ml/min. Se opreşte distilarea când se colectează aproximativ 200 ml.

7.2.3 Se titrează distilatul cu soluţie titrată de acid clorhidric (4.4) până la viraj roşu purpuriu şi se notează volumul utilizat.

NOTE

1 - Pentru titrarea distilatelor provenite de la probe având conţinuturi mari de amoniu se poate utiliza soluţie titrată de acid clorhidric (4.3).

2 - Amoniacul se poate titra pe măsură ce distilă în vasul de colectare. Dacă se constată că se obţine în continuare amoniac, aceasta poate indica prezenţa substanţelor interferente care suferă o hidroliză lentă şi dau amoniac.

N1) - NOTĂ NAŢIONALĂ Corect este oxid de magneziu, pulbere (4.9).

7.3 Analiza probei martor

Se efectuează o probă martor procedând conform 7.2, dar înlocuind proba de analizat cu aproximativ 250 ml apă lipsită de amoniac(4.1).

8 Exprimarea rezultatelor

Concentrația de azot amoniacal, ρ_N, exprimată în miligrame la litru, se calculează cu relația:

$$\rho_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14{,}01 \times 1000$$

în care:

V_0 volumul probei de analizat (a se vedea 7.1), în mililitri;

V_1 volumul de soluție titrată de acid clorhidric utilizat la titrare, în mililitri;

V_2 volumul de soluție titrată de acid clorhidric, utilizat la titrarea probei martor, în mililitri;

c concentrația exactă a soluției de acid clorhidric utilizat la titrare, în moli la litru;

14,01 masa atomică relativă a azotului.

Rezultatul se poate exprima în concentrație masică de azot, ρ_N, sau amoniac, ρ_{NH_3}, sau ion amoniu, $\rho_{NH_4^+}$ exprimată în miligrame la litru, sau în cantitate de compus cu ion amoniu $c(NH_4^+)$, exprimată în micromoli la litru. Factorii de conversie corespunzători sunt prezentați în tabelul 2.

Tabelul 2

	ρ_N	ρ_{NH_3}	$\rho_{NH_4^+}$	$C(NH_4^+)$
	mg/l	Mg/l	mg/l	µmol/l
ρ_N = 1 mg/l	1	1,216	1,288	71,4
ρ_{NH_3} = 1 mg/l	0,823	1	1,059	58,7
$\rho_{NH_4^+}$ = 1 mg/l	0,777	0,944	1	55,4
$C(NH_4^+)$ = 1 µmol/l	0,014	0,017	0,018	1

Exemplu:
O concentrație de ioni amoniu de, $\rho_{NH_4^+}$ = 1 mg/l corespunde la o concentrație de azot de ρ_N = 0,777 mg/l.

8.2 Reproductibilitate

Abaterile standard de reproductibilitate au fost determinate conform tabelului 3.

Tabelul 3 *

Probă **	Concentrație amoniu, ρ_N	Volum probă de analizat	Abatere standard	Grade de libertate
	mg/l	ml	mg/l	
Soluție etalon	4,0	250	0,23	10
Soluție etalon	40	250	0,56	11
Apă uzată decantată	35	100	0,70	16
Apă uzată tratată	1,8	25	0,19	11

* Date provenite din Marea Britanie

9 Raport de analiză

Raportul analizei trebuie să cuprindă următoarele informaţii:

a) referire la prezentul Standard Internaţional;

b) toate informaţiile necesare pentru identificarea completă a probei;

c) detalii asupra păstrării şi conservării probei de laborator înaintea analizei;

d) indicarea repetabilităţii obţinute de laborator la utilizarea acestei metode;

e) rezultatele şi modul de exprimare utilizat;

f) toate modificările modului de lucru prezentat cât şi toate incidentele susceptibile de a avea o influenţă asupra rezultatelor.

Sfârşitul versiunii române

(Pagină albă)

Membrii Comitetului Tehnic CT 52, *Calitatea apei,* care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	dl	Aurel Varduca	
Secretar:	dna	Mariana Stănciulescu	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Protecția Mediului
Reprezentant ASRO:	dna	Camelia Negrilă	
Membri:	dna	Elena Mihăilă	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele române sunt publicate în *Catalogul Standardelor Române* şi în *Buletinul Standardizării.*

Modificări după publicare:

Numărul modificării	Buletinul Standardizării Nr/an	Punctele modificate

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR 7510:2007

STANDARD MOLDOVEAN

Calitatea apei

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SULFURI

Metoda iodometrică

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău 16.02.08

CSM 13.060.50

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR 7510:2007
Mai 2007

Calitatea apei
DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE SULFURI
Metoda iodometrică

IDT SR 7510:1997

Water quality. Determination of sulfide. Iodometric method

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Apă, calitate, analiză chimică, sulfură, determinare, metodă iodometrică

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR 7510:1997 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de sulfuri. Metoda iodometrică" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Качество воды. Определение содержания сульфидов. Иодометрический метод

Notă națională

N1 Pentru standardele la care se face referire în prezentul standard există următoarele standarde naționale corespunzătoare:

SR ISO 3696:1995	IDT	SM SR ISO 3696:2002 Apă utilizată pentru laboratoare analitice. Specificații și metode de analiză
SR ISO 5667-10:1994	IDT	SM SR ISO 5667-10:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate
SR ISO 5667-6:1997	IDT	SM SR ISO 5667-6:2007 Calitatea apei. Ghid pentru prelevarea probelor din rîuri și cursuri de apă

N2 Capitolul 12. Indicativul "SR 7510" trebuie citit „SM SR 7510:2007".

ICS 13.060 40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR 7510

Mai 1997
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea conținutului de sulfuri
Metoda iodometrică

Water quality
Determination of sulfide. Iodometric method

Qualité de l'eau
Dosage des sulfures. Méthode iodométrique

APROBARE | Aprobat de Directorul General al IRS la 23 decembrie 1996

Împreună cu SR ISO 10530:1997 înlocuieşte STAS 7510-66

CORESPONDENȚĂ | La data aprobării prezentului standard nu există nici un standard internațional sau european care să se refere la acelaşi subiect

On the date of this standard approval there is no International or European Standard dealing with the same subject

À la date d'approbation de la présente norme il n'existe pas de Norme Internationale ou Européenne traitant du même sujet

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, analiză chimică, sulfură, determinare, metodă iodometrică

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS), J. L. Calderon 13 - 70201, Bucureşti 2, România, TP (401) 210.74.01; (401) 211.32.96; TF (401) 210.08.33

©IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS

PREAMBUL NAŢIONAL

Acest standard reprezintă revizuirea STAS 7510-66 pe care, împreună cu SR ISO 10530:1997 îl înlocuieşte.

Standardul a fost elaborat iniţial în 1966.

Faţă de standardul pe care îl înlocuieşte s-au făcut următoarele îmbunătăţiri:

– s-au revizuit domeniile de concentraţie pentru care se aplică metoda;

– s-au modificat tehnicile de prelevare şi conservare a probelor cu conţinut de sulfuri;

– s-au revizuit tehnicile de lucru privind eliminarea interferenţelor;

– s-a simplificat tehnica de lucru privind determinarea sulfurilor solubile;

– în modul de lucru s-a modificat ordinea de adăugare a reactivilor;

– s-a eliminat metoda fotometrică, ce face obiectul SR ISO 10530:1997, Calitatea apei – Determinarea sulfurilor dizolvate – Metoda fotometrică cu albastru de metilen.

1 GENERALITĂŢI

1 1 Obiect şi domeniu de aplicare

'.1.1 Prezentul standard stabileşte metoda iodometrică de determinare a conţinutului de sulfuri din ape de ıprafaţă şi ape uzate.

1.1.2 Metoda iodometrică se aplică în două variante:

– varianta 1, cu soluţie de iod 0,025 N, pentru ape cu un conţinut de sulfuri cuprins între (2...20)mg/l;

– varianta 2, cu soluţie de iod 0,1 N, pentru ape cu un conţinut de sulfuri mai mare de 20 mg/l.

1.1.3 Se determină sulfurile sub trei forme: sulfuri totale, sulfuri solubile în apă şi hidrogen sulfurat nedisociat.

Sulfurile totale cuprind: hidrogenul sulfurat dizolvat, sulfurile solubile în apă şi alte sulfuri prezente în materiile în suspensie şi care sunt solubile în acizi diluaţi.

Sulfurile solubile rămân în apă, după îndepărtarea materiilor în suspensie, prin filtrare.

Hidrogenul sulfurat nedisociat, se determină din concentraţia sulfurilor solubile în apă şi pH-ul probei de analizat.

NOTA 1 – Prin această metodă nu se determină conţinutul de sulfuri insolubile în acizi.

1.2 Indicaţii generale

Reactivii folosiţi la analiză trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă.

Pentru prepararea soluţiilor de reactivi şi diluarea probelor se foloseşte apă distilată calitatea 3, conform SR ISO 3696, în text-apă.

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

Vasele de sticlă, înainte de utilizare, se spală cu acid sulfocromic şi se clătesc cu apă.

Se recomandă ca înaintea determinării cantitative a sulfurilor, să se facă o determinare calitativă a acestora, conform capitolului 2.

1.3 Referinţe

SR ISO 3696:1995, Apă utilizată pentru laboratoare analitice – Specificaţii şi metode de analiză.

SR ISO 5667-10:1994, Calitatea apei – Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate.

SR ISO 5667-6:1997, Calitatea apei – Ghid pentru prelevarea probelor din râuri şi cursuri de apă.

2 DETERMINARE CALITATIVĂ

Prezenţa hidrogenului sulfurat se poate constata în concentraţie extrem de mică (sutimi de miligram la litru), după mirosul specific, iar a sulfurilor numai după acidulare sau încălzirea probei.

Sulfurile solubile se pot determina calitativ cu soluţie de acetat de cadmiu 10 % în felul următor: se introduc câţiva mililitri probă de analizat într-o eprubetă şi se adaugă 1 ml soluţie de acetat de cadmiu 10 %. Se ajustează pH-ul soluţiei la 5.

Dacă soluţia se colorează în galben, se procedează la determinarea cantitativă a sulfurilor cu varianta 1.

Dacă se formează un precipitat galben de sulfură de cadmiu, se procedează la determinarea cantitativă a sulfurilor cu varianta 2.

3 PRELEVARE ŞI CONSERVARE PROBE

3.1 Prelevare

Conform SR ISO 5667-10 şi SR 5667-6.

Se prelevează probele cu minimă aerare pentru prevenirea oxidării sulfurilor. Prelevarea se face în vase de sticlă de culoare închisă sau vase de polietilenă.

3.2 Separare sulfuri solubile de sulfuri insolubile

În cazul în care se urmăreşte determinarea sulfurilor solubile, proba de apă se filtrează utilizând un dispozitiv adecvat, de exemplu o seringă la care se montează un disc filtrant cu dimensiunea porilor de 0,45 μm.

Se conservă filtratul conform 3.3 şi se utilizează la determinarea sulfurilor solubile.

Sulfurile totale se determină din probe omogene.

3.3 Conservare

Se conservă probele de apă la pH > 12, cu soluţie de hidroxid de sodiu 4 %. În vasul de prelevare se introduc câte 2 ml soluţie de hidroxid de sodiu 4 % pentru fiecare litru de probă. Se umple complet vasul cu probă şi se închide fără să rămână bule de aer sub dop. Se păstrează la temperatura de 4°C.

Probele astfel conservate sunt stabile două zile.

4 INTERFERENŢE

În metoda iodometrică interferă substanţele oxidante şi substanţele reducătoare care reacţionează cu iodul, cum sunt: tiosulfaţii, sulfiţii, hidrosulfiţii şi o serie de substanţe organice, dizolvate sau în suspensie.

Eliminarea substanţelor solubile interferente se realizează prin precipitarea sulfurii ca sulfură de zinc şi îndepărtarea supernatantului. Nu se pot elimina interferenţele substanţelor care precipită cu sărurile de zinc cum sunt: ferocianurile, cromaţii, mercaptanii şi polisulfurile.

5 PRINCIPIU

Se precipită sulfurile existente în proba de apă, cu soluţie de acetat de zinc, se filtrează precipitatul de sulfură de zinc şi se oxidează cu iod în exces, hidrogenul sulfurat eliberat prin acidularea precipitatului, conform reacţiei:

$$H_2S + I_2 = S + 2HI$$

Excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezenţă de amidon.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

6 APARATURĂ ŞI MATERIALE

Materiale curente de laborator, şi

6.1 pH-metru.

6.2 Pahare cilindrice, cu capacitatea de 250 ml.

6.3 Vas conic de laborator, cu capacitatea de 300 ml şi dop şlefuit.

6.4 Biurete cu robinet.

6.5 Pipete gradate.

6.6 Baloane cotate, cu capacitatea de 1000 ml.

6.7 Pâlnii de filtrare.

6.8 Hârtie de filtru, de porozitate medie.

7 REACTIVI

7.1 Acetat de zinc, soluţie: se dizolvă 22 g acetat de zinc dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] şi se aduce la 100 ml cu apă.

7.2 Acid clorhidric, ρ = 1,19 g/ml.

7.3 Amidon, soluţie indicator: 1 g amidon solubil se triturează cu puţină apă. Suspensia obţinută se toarnă în 100 ml apă fierbinte şi se fierbe câteva minute apoi se lasă să se decanteze; se foloseşte lichidul clar de deasupra. Pentru conservare se adaugă câteva picături de toluen.

NOTA 2 – La adăugarea soluţiei de amidon, soluţia de titrat trebuie să fie albastră. Apariţia culorii brune este un indiciu că soluţia de amidon trebuie să se prepare din nou.

7.4 Dicromat de potasiu, soluţii

7.4.1 Dicromat de potasiu, soluţie 0,1 N: 4,9035 g dicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$), uscat în prealabil 2 h la temperatura de 120°C, se dizolvă şi apoi se diluează cu apă la 1000 ml într-un balon cotat.

7.4.2 Dicromat de potasiu, soluţie 0,025 N: se trec 25 ml soluţie de dicromat de potasiu 0,1 N (7.4.1), într-un balon cotat de 100 ml şi se aduc la semn cu apă distilată.

7.5 Fenolftaleină, soluţie 0,1 % în etanol.

7.6 Hidroxid de sodiu, soluţie 4 %.

7.7 Iod, soluţii

7.7.1 Iod, soluţie 0,1 N: se dizolvă 35 g iodură de potasiu în (40...50) ml apă, se adaugă 12,7 g iod resublimat şi după dizolvare se diluează la 1000 ml într-un balon cotat.

7.7.2 Iod, soluţie 0,025 N: se trec 250 ml soluţie de iod 0,1 N (7.7.1), într-un balon cotat de 1000 ml şi se aduc la semn cu apă.

Factorul soluţiilor de iod se stabileşte faţă de soluţiile de tiosulfat (7.8.1 şi 7.8.2), în felul următor: într-un vas conic de laborator (6.3) se introduc 10 ml soluţie de iod 0,1 N (7.7.1) sau 0,025 N (7.7.2), se adaugă 100 ml apă şi se titrează cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 N (7.8.1) sau 0,025 N (7.8.2), până la virajul culorii brune în galben pai. Se adaugă câteva picături de soluţie de amidon (7.3), şi se continuă titrarea până la dispariţia culorii albastre.

Factorul soluţiilor de iod se calculează cu relaţia:

$$\text{Factorul } (f_1) = \frac{V \cdot f_2}{V_1}$$

în care

V este volumul soluţiei de tiosulfat de sodiu 0,1 N sau 0,025 N, utilizat la titrare, în mililitri;

f_2 este factorul soluţiei de tiosulfat;

V_1 este volumul soluţiei de iod luat pentru titrare, în mililitri.

7.8 Tiosulfat de sodiu, soluţii

7.8.1 Tiosulfat de sodiu, soluţie 0,1 N: se dizolvă 24,82 g tiosulfat de sodiu pentahidrat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), în puţină apă proaspăt fiartă şi răcită. Se adaugă 0,2 g carbonat de sodiu şi se diluează la 1000 ml cu apă fiartă şi răcită, într-un balon cotat.

7.8.2 Tiosulfat de sodiu, soluţie 0,025 N: se trec 250 ml soluţie tiosulfat de sodiu 0,1 N (7.8.1), într-un balon cotat de 1000 ml şi se aduc la semn cu apă proaspăt fiartă şi răcită.

Factorul soluţiilor de tiosulfat de sodiu se stabileşte săptămânal, faţă de soluţiile de dicromat de potasiu, în felul următor: într-un vas conic de laborator (6.3) se introduc 10 ml soluţie de dicromat de potasiu 0,1 N (7.4.1) sau 0,025 N (7.4.2), 100 ml apă, 2 g iodură de potasiu şi 5 ml acid clorhidric (7.2); se închide imediat vasul şi se lasă să stea 5 min la întuneric. Se titrează apoi cu soluţie de tiosulfat de sodiu de normalitate corespunzătoare normalităţii soluţiei de dicromat de potasiu, sub continuă agitare, până la colorarea lichidului în galben-verzui. Se adaugă câteva picături soluţie de amidon (7.3) şi se continuă titrarea până la dispariţia culorii albastre.

Factorul soluţiilor de tiosulfat se calculează cu relaţia:

$$\text{Factorul } (f_2) = \frac{V_1}{V}$$

în care

V_1 este volumul soluţiei de dicromat de potasiu (0,1 N sau 0,025 N), în mililitri;

V este volumul soluţiei de tiosulfat de sodiu (0,1 N sau 0,025 N), în mililitri.

8 MOD DE LUCRU

Se introduc într-un pahar cilindric cu capacitatea de 250 ml, o cotă parte de probă conservată şi se diluează la 200 ml cu apă. Se adaugă 1 ml soluţie de acetat de zinc (7.1), câteva picături de fenolftaleină (7.5) şi soluţie de hidroxid de sodiu (7.6) până ce culoarea virează în roz pal. Se omogenizează soluţia şi se lasă precipitatul să se sedimenteze timp de (15...20) min.

În cazul apelor colorate ajustarea pH-ului la 8,5...9, se verifică cu pH-metrul.

Se trece cantitativ precipitatul de sulfură de zinc pe hârtia de filtru (6.8), spălând paharul şi precipitatul cu volume mici de apă până când în filtrat se constată absenţa substanţelor reducătoare.

NOTA 3 – Se prelevează într-o epruvetă (5...6) ml filtrat. Se adaugă o picătură acid clorhidric (7.2), o picătură soluţie amidon (7.3) şi o picătură soluţie iod (7.7.2). Colorarea soluţiei în albastru indică absenţa substanţelor reducătoare în apele de spălare.

Într-un vas conic de laborator (6.3) se introduc: 10 ml soluţie de iod (0,1 N sau 0,025 N), 100 ml apă, 5 ml acid clorhidric (7.2) şi precipitatul de sulfuri împreună cu hârtia de filtru. Se spală pereţii vasului cu puţină apă, apoi se închide cu dopul şi se agită energic.

Se lasă amestecul să reacţioneze timp de 5 min la întuneric, după care se titrează excesul de iod cu soluţie de tiosulfat de sodiu (de normalitate corespunzătoare soluţiei de iod) până când culoarea soluţiei devine galben-pai. Se adaugă câteva picături soluţie de amidon (7.3) şi se continuă titrarea până la dispariţia culorii albastre.

NOTA 4 – Excesul de iod trebuie să fie cuprins între (50...75) % din cantitatea de iod adăugată iniţial în probă. În caz contrar, se repetă determinarea (capitolul 8) pe un volum mai mic de probă sau din diluţie.

9 CALCUL

Conţinutul de sulfuri (solubile sau totale) se exprimă în miligrame la litru şi se calculează cu relaţia:

$$\text{Sulfuri } (S^{2-}) = (V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot N \cdot 16{,}04 \cdot \frac{1000}{V} \quad [\text{mg/l}]$$

în care

- V este volumul probei de apă utilizat pentru analiză, în mililitri;
- V_1 este volumul soluţiei de iod, utilizat în determinare, în mililtri;
- V_2 este volumul soluţiei de tiosulfat de sodiu, utilizat pentru titrare, în mililitri;
- f_1 este factorul soluţiei de iod;
- f_2 este factorul soluţiei de tiosulfat de sodiu;
- N este normalitatea soluţiilor de iod şi tiosulfat;
- 16,04 este cantitatea de sulfuri corespunzătoare la 1 ml soluţie de iod N, în miligrame.

NOTA 5 – În cazul diluţiilor, relaţia se înmulţeşte cu raportul de diluţie $r = \frac{V_3}{V_4}$

în care

- V_3 este volumul balonului cotat în care se face diluţia, în mililitri;
- V_4 este volumul de probă, în mililitri.

10 DETERMINARE HIDROGEN SULFURAT NEDISOCIAT

Se determină pH-ul probei în momentul prelevării înainte de conservare, cu ajutorul unui pH-metru. Conţinutul de hidrogen sulfurat nedisociat se exprimă în miligrame la litru şi se calculează cu relaţia:

$$\text{Hidrogen sulfurat } (H_2S) = c \cdot f \quad [\text{mg/l}]$$

în care

- c este conţinutul de sulfuri solubile în apă, determinate conform capitolului 8, în miligrame la litru;
- f este factorul de transformare, conform tabelului 1.

Factori de transformare pentru obţinerea concentraţiilor de hidrogen sulfurat

Tabelul 1

pH	Factor	pH	Factor	pH	Factor
5,0	0,98	6,8	0,44	7,7	0,091
5,4	0,95	6,9	0,39	7,8	0,073
5,8	0,89	7,0	0,33	7,9	0,059
6,0	0,83	7,1	0,29	8,0	0,048
6,2	0,76	7,2	0,24	8,2	0,031
6,4	0,67	7,3	0,23	8,4	0,020
6,5	0,61	7,4	0,17	8,8	0,0079
6,6	0,56	7,5	0,14	9,2	0,0032
6,7	0,50	7,6	0,11	9,6	0,0013

NOTA 6 - Aceşti factori sunt aplicabili la temperaturi cuprinse între (20...30)°C

11 CARACTERISTICI DE PERFORMANŢĂ

Caracteristicile de performanţă au fost stabilite pe o soluţie sintetică conţinând 250 mg/l ioni sulfură, 900 mg/l ioni tiosulfat şi 700 mg/l ioni sulfit. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Caracteristici de performanţă

Tabelul 2

Parametru	l	n	$\bar{\bar{x}}$ mg/l	σ_r mg/l	V_r %	σ_R mg/l	V_R %
Proba	5	25	252,2	10,1	4,0	20,0	8,0

l este numărul de participanţi

n este numărul de valori măsurate

$\bar{\bar{x}}$ este valoarea medie

σ_r este abaterea medie pătratică a repetabilităţii

V_r este coeficientul de variaţie a repetabilităţii

σ_R este abaterea medie pătratică a reproductibilităţii

V_R este coeficientul de variaţie a reproductibilităţii

12 BULETIN DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conţină:

– date referitoare la identificarea probei;

– rezultatul obţinut cu specificaţia formelor de sulfuri;

– toate modificările sau observaţiile susceptibile a avea influenţă asupra rezultatelor;

– SR 7510.

(Pagină albă)

Membrii Comitetului Tehnic nr. CT 52 "Calitatea apei " care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte	dna Victoria Mărculescu	
Secretar	dna Mariana Stănciulescu	Institutul de Cercetări şi Ingineria Mediului
Reprezentant IRS	dl dr. Ion Ilie Dragotă	
Membri	dna dr. Angela Ionescu	Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	dna Renata Scarlat	Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului
	dl Preda Iulian	Centrul de Cercetări pentru Calitate şi Proteţia Mediului
	dl Dan Constantinescu	Regia Autonomă "Apele Române"
	dna Doina Ionescu	Centrul de Cercetări pentru Protecţia şi Igiena Muncii
	dna Maria Brădăţan	Centrul Medical şi de Servicii de Sănătate şi de Conducere – Iaşi

Anteproiectul standardului a fost elaborat de dna Rodica Ciuculescu.

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.
Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificării etc.) sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr. modificării	Buletinul Standardizării nr./an	Punctele modificate

LEI 800

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Național de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Național de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR 7587:2001

STANDARD MOLDOVEAN

CALITATEA APEI

Determinarea substanțelor extractibile cu solvenți
Metoda gravimetrică

Ediție oficială

Departamentul "Moldova-Standard"
Chișinău 16.02 08

ISC 13.060.40

DEPARTAMENTUL "MOLDOVA-STANDARD"
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR 7587:2001
Indice de clasificare R31

CALITATEA APEI
Determinarea substanţelor extractibile cu solvenţi
Metoda gravimetrică

WATER QUALITY
Determination of the extractable compounds with solvents Gravimetric method

QUALITÉ DE L'EAU
Détermination des substances extractibles avec des solvents Méthode gravimétrique

ADOPTARE	Adoptat prin hotărârea Departamentului "Moldova-Standard" nr. 987-ST din 27.09.2001 cu aplicare din 01.01.2002 Elaborat prima dată
CORESPONDENŢĂ	La data adoptării prezentului standard nu există nici un standard internaţional sau european care să se refere la acelaşi subiect On the date of this standard adoption there is no International or European Standard dealling with the same subject À la date d'adoption de la présente norme il n'existe pas de Norme internationale ou européenne traitant du même sujet
DESCRIPTORI	Apă, calitate, prelevare, analiză chimică, determinare

Departamentul "Moldova-Standard", str. E. Coca nr.28, MD-2039, Chişinău, Republica Moldova, tel.74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2001

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Departamentului "Moldova-Standard".

PREAMBUL NAȚIONAL

Standardul preluat SR 7587:1996 face parte integrantă din prezentul standard.

Pentru standardele SR ISO 5667-10:1994 "CALITATEA APEI. PRELEVARE. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate", SR ISO 5667-6:1990 "CALITATEA APEI. PRELEVARE. Partea 6: Ghid pentru prelevarea apelor de suprafață şi râuri" şi STAS 11195-87 "Agenți de suprafață. Metode de analiză", la care se face referință în textul standardului preluat, nu există standarde moldovene, subiectul fiind tratat în prezentul standard prin anexele NA şi NB.

Prezentul standard stabileşte metodele de determinare a conținutului de substanțe extractibile cu solvenți din ape uzate, inclusiv modul de prelevare, conservare a probelor de apă.

În prezentul standard se aplică definițiile stabilite conform SR ISO 6107-2:1997 "CALITATEA APEI. Vocabular. Partea 2", declarat național prin hotărârea nr. 155-ST din 20.12.2000.

Standardul conține următoarele anexe naționale:

Anexa NA (normativă) – Ghid pentru prelevarea apelor uzate

Anexa NB (informativă) – Buletin de prelevare a apelor uzate,

care prezintă preluarea capitolelor 1, 3, 4.2, 5,1, 5.2, 5.3, 6, 7 şi anexei A din standardul român SR ISO 5667-10:1994 "CALITATEA APEI. PRELEVARE. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate".

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Качество воды. Определение экстрагируемых веществ органическими растворителями. Гравиметрический метод

ICS 13.060.40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR 7587
Aprilie 1996
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea substanţelor extractibile cu solvenţi
Metoda gravimetrică

Determination of the extractile compounds with solvents - Gravimetric method

Détermination des substances extractibles avec des solvents - Méthode gravimétrique

APROBARE

Aprobat de Directorul General al IRS la 24 octombrie 1995

Înlocuieşte STAS 7587-66

CORESPONDENŢĂ

La data aprobării prezentului standard nu există nici un standard internaţional sau european care să se refere la acelaşi subiect

On the data of this standard, there is no international or european Standard dealling with the same subject

À la date d'approbation de la présente norme il n'existe pas de Norme internationale, ou européenne traitant du même sujet

DESCRIPTORI TIT

Apă de suprafaţă, apă uzată, analiză chimică, determinare, extracţie, compus organic, metodă gravimetrică

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS), J. L. Calderon 13 - 70243, Bucureşti 2, TP (401) 2107401, (401) 211.32.96; TF (401) 210.08.33

©IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

Ref: SR 7587:1996

Ediţia a 2-a

PREAMBUL

Prezentul standard reprezintă revizuirea STAS 7587-66.

Scopul revizuirii a fost:

- diversificarea gamei solvenţilor, pentru obţinerea unui randament ridicat de extracţie;

- eliminarea introducerii în etuvă a capsulei cu reziduu (extractul evaporat la sec) la 105°C ± 3° timp de 30 min deoarece se pierdeau unii compuşi volatili;

- specificarea unui domeniu de concentraţie şi a preciziei metodei;

- utilizarea probei martor;

- renunţarea la varianta "Metode de extracţie cu aparat Soxhlet" deoarece este laborioasă şi nu contribuie la eliminarea unor factori de eroare;

- sublinierea cazurilor concrete când tehnica de lucru nu este oportună, astfel
  - cazul probelor ce conţin emulsii stabile - ce nu pot fi sparte, sau conduc la formarea de astfel de emulsii în timpul extracţiei (de exemplu, probele ce conţin cantităţi mari de detergent şi de produse petroliere);
  - cazul probelor ce conţin cantitate mare de detergent când trebuie adaptată metoda din STAS 11195-87;
  - cazul peliculelor petroliere pe suprafaţa apei.

Faţă de STAS 7587-66 s-au făcut modificări privind modul de lucru şi de calcul, datorate introducerii probei martor şi a renunţării la metoda de extracţie în aparatul Soxhlet.
Proiectul de standard a fost elaborat de dna Angela Ionescu.

1 GENERALITĂȚI

1.1 Obiectul şi domeniul de aplicare

Prezentul standard stabileşte metoda gravimetrică de determinare a conținutului de substanțe extractibile cu solvenți, din ape de suprafață şi din ape uzate. 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 şi vegetale, hidrocarburi (uleiuri minerale, hidrocarburi grele), combinații cu funcțiuni hidroxilice, carbonilice, carboxilice, compuşi organici cu azot, insecticide, săpunuri, ceruri, răşini şi gudroane care se extrag cu solvenți.
Metoda se aplică pentru conținuturi de (20...500) mg substanțe extractibile/l.

1.2 Indicații generale

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 şi 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.
Ca rezultat final al determinării se consideră media aritmetică a trei determinări efectuate în paralel.

1.3 Referințe

SR ISO 5667-10:1994 Calitatea apei. Prelevare - Partea 10. Ghid pentru prelevare a apelor uzate.
SR ISO 5667-6*) Calitatea apei. Prelevare - Partea 6. Ghid pentru prelevare a apelor de suprafață şi râuri.
STAS 11195-87 Agenți de suprafață. Metode de analiză.

2 PRELEVARE ŞI PREGĂTIRE PROBĂ

2.1 Se prelevează o probă de maximum un litru de apă conform SR ISO 5667-10 sau SR ISO 5667-6, într-un recipient de sticlă cu gât larg, gradat la volumul dorit şi cu dop şlefuit. Recipientul trebuie să fie curat, clătit cu apă distilată, uscat, clătit cu solvent şi apoi din nou uscat. Se umple recipientul până la semn, cu proba.

2.2 În cazul în care determinarea nu se face imediat, se conservă proba maxim 24 h prin adăugarea a 5 ml acid clorhidric d = 1,19 diluat 1+3, pentru un litru de probă.

3 DETERMINARE CALITATIVĂ

3.1 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 şi esteri complecşi, limpezirea are loc numai după hidroliza acestora obținută prin acidulare cu acid clorhidric la pH ≤ 2.

3.2 Proba conține cantități foarte mici de ulei sau grăsime.

Indiciul prezenței acestora se evidențiază cu o bucată mică de camfor (sau para-fenilen-diamină), de mărimea unui bob de orez, ce se aruncă pe suprafața probei. Dacă bucata de camfor se mişcă, 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.

*) în curs de elaborare

4 DETERMINARE SUBSTANȚE EXTRACTIBILE CU SOLVENȚI

4.1 Principiu metodă

Din proba acidulată la pH ≤ 2, se extrag substanțele extractibile cu solvent, se evaporă la sec și se determină gravimetric

4.2 Aparatură și sticlărie

Sticlărie curentă de laborator și,
- 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.

4.3 Reactivi și materiale

- Acid clorhidric d = 1,19 g/l diluat 1+3.
- Solvenți de extracție: eter de petrol, cu interval de distilare (30...60)°C, hexan sau tetraclorură de carbon, în text-eter de petrol.
- Sulfat de sodiu anhidru.
- Hârtie indicator de pH, pentru domeniul 1...7.

4.4 Mod de lucru

4.4.1 Se introduce proba prelevată conform capitolului 2, într-o pâlnie de separare și se acidulează la pH ≤ 2 cu acid clorhidric (verificat cu hârtie indicator de pH). Se spală vasul de prelevare cu 15 ml eter petrol, care se trec apoi în pâlnia de separare.
Se agită energic 2 min 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 conform STAS 11195.

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.

4.4.2 Se montează instalația de distilare, și se 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. Se cântărește capsula cu reziduu, până la masă constantă.

4.4.3 Se procedează conform 4.4.1 și 4.4.2 cu un volum identic de probă martor obținut din apă lipsită de compuși organici.

4.5 Calcul

Conținutul de substanțe extractibile cu eter de petrol se exprimă în miligrame la litru și se calculează cu formula:

$$\text{Substanțe extractibile cu eter de petrol} = \frac{m_2 - m_1}{V} - \frac{m_4 - m_3}{V} \quad [mg/l]$$

în care

m_1 masa capsulei fără reziduul probei, în miligrame;

m_2 masa capsulei cu reziduul probei, în miligrame;

m_3 masa capsulei fără reziduul probei martor, în miligrame;

m_4 masa capsulei cu reziduul probei martor, în miligrame;

V volumul probei luate în lucru, în litri.

4.6 Repetabilitate şi reproductibilitate

Repetabilitate (10 ± 1)%

Reproductibilitate (12 ± 2)%

5 DETERMINARE CONŢINUT DE SĂPUNURI ŞI ESTERI COMPLECŞI

5.1 Mod de lucru

Se efectuează două determinări conform 4.4, pe două probe de apă: una este acidulată la pH ≤ 2 (la conservare sau înainte de extracţia cu solvent), a doua nu este acidulată.

5.2 Calcul

Conţinutul de săpunuri şi esteri complecşi se exprimă în miligrame la litru şi se calculează cu formula:

Conţinut de săpunuri şi esteri complecşi = $E_1 - E_2$ [mg/l]

în care

E_1 substanţe extractibile calculate conform 4.5 din proba acidulată la pH ≤ 2, în miligrame la litru;

E_2 substanţe extractibile calculate conform 4.5 din proba neacidulată, în miligrame la litru.

6 BULETIN DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conţină:

- datele necesare pentru identificarea probei;
- datele necesare privind prelevarea probei (detalii privind prelevarea, adâncimea de prelevare etc);
- solventul utilizat pentru extracţie;
- rezultatul obţinut;
- numele persoanei care a făcut analiza;
- STAS 7587.

NOTA 3 - În cazul în care există pe suprafaţa apei peliculă petrolieră, se consideră poluare şi se notează dimensiunile şi poziţia acestei pelicule.

Membrii Comitetului Tehnic nr. 52 "Calitatea apei" care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte	dna. Victoria Mărculescu	
Secretar	dna.Mariana Stănciulescu	- Institutul de Cecetări pentru Ingineria Mediului
Reprezentant IRS	dl. dr. Ion Ilie Dragotă	
Membrii	dna. dr. Angela Ionescu	- Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	dna. Renata Scarlat	- Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului
	dna. Corina Dobrin	- LACECA S.A
	dl. Dan Constantinescu	- Regia Apelor Române
	dna. Doina Ionescu	- Centrul de Protecţie, Igienă şi Ergonomia Muncii

Un standard **român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor** necesare pentru contractare. **Utilizatorii** standardului sunt **răspunzători** de aplicarea **corectă a acestuia.**
Este important **ca utilizatorii standardelor române să se asigure că** sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.
Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificări etc.) sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr. modificări	Buletinul Standardizării nr./an	Punctele modificate

Anexa NA
(normativă)

GHID PENTRU PRELEVAREA APELOR UZATE

NA.1 OBIECT ŞI DOMENIU DE APLICARE

Prezenta anexă tratează în detaliu prelevarea probelor de ape uzate de origine menajeră sau industrială, adică stabilirea unor programe de prelevare şi a unor tehnici de prelevare a probelor. Anexa se aplică apelor uzate de orice natură, adică efluenţilor industriali şi efluenţilor menajeri de apă brută sau epurată. Standardul nu tratează prelevarea probelor de reziduuri evacuate accidental, deşi metodele descrise sunt în unele cazuri aplicabile şi la aceste reziduuri.

NA.1.1 Obiectiv

Un program de prelevare poate avea obiective foarte diverse. Obiectivele cel mai des întâlnite sunt următoarele:

– determinarea concentraţiei în poluanţi a efluenţilor reziduali;

– determinarea încărcării în poluanţi a efluenţilor reziduali;

– obţinerea datelor necesare în funcţionarea staţiilor de epurare a apelor uzate;

– verificarea încadrării în concentraţiile limită admise la evacuare;

– verificarea încadrării în încărcările limită admise la evacuare;

– obţinerea datelor necesare pentru realizarea prelevărilor la evacuarea de ape uzate.

Este esenţial, ca atunci când se stabileşte un program de prelevare, să nu se piardă din vedere obiectivele urmărite, astfel încât datele culese în timpul studiului să reflecte corect situaţia urmărită. Finalitatea unui program de prelevare este în general, controlul sau caracterizarea calităţii apei aşa cum se descrie la NA.1.1.1 şi NA.1.1.2

NA.1.1.1 Caracterizarea calităţii

Caracterizarea calităţii are ca obiectiv determinarea concentraţiei sau a încărcării în poluanţi a efluenţilor reziduali, în general pe termen lung, de exemplu, pentru verificarea în conformitate cu un standard, determinarea tendinţelor, culegerea de date asupra eficienţei unei etape de epurare sau în cadrul unor proiecte şi/sau studii asupra încărcărilor transportate.

NA.1.1.2 Controlul calității

Controlul calității poate avea unul din următoarele obiective:

a) culegerea de date destinate controlului pe termen scurt sau lung al funcționării stațiilor de epurare a apelor uzate (de exemplu, controlul creşterii biomasei în unități de epurare cu nămol activ, controlul unei etape de digestie anaerobă, controlul stațiilor de epurare a efluenților industriali);

b) culegerea de date destinate protecției stațiilor de epurare a apelor uzate (de exemplu, protecția stațiilor de epurare a efluenților menajeri împotriva efectelor nocive ale efluenților industriali, identificarea surselor de reziduuri a efluenților industriali);

c) culegerea de date destinate controlului poluării (de exemplu, controlul evacuărilor terestre, maritime şi fluviale).

NA.2 DEFINIȚII

Pentru nevoile prezentei părți a anexei, se aplică următoarele definiții extrase din SR ISO 6107-2:

NA.2.1 **Probă medie:** Proba obținută prin amestecarea în proporții corespunzătoare (de manieră intermitentă sau continuă) a cel puțin două probe sau părți de probe şi de la care se poate obține valoarea medie a caracteristicii studiate. Proporțiile amestecului sunt în general calculate, pornind de la măsurători de timp sau de debit.

NA.2.2 **Conductă de prelevare:** Conductă care leagă sonda de prelevare de punctul de distribuire al probei, sau de aparatul de analiză.

NA.2.3 **Punct de prelevare:** Poziție precisă într-un amplasament de prelevare de unde sunt prelevate probele.

NA.2.4 **Probă punctuală (localizată):** Probă discretă prelevată dintr-o masă de apă în mod aleatoriu (în timp sau spațiu).

NA.3 MATERIAL DE PRELEVARE

NA.3.1 Recipiente pentru prelevare

Se utilizează recipiente conform capitolului 2 al prezentului standard.

NA.3.2 Echipament de prelevare

NA.3.2.1 Echipament de prelevare manuală

Echipamentul cel mai simplu utilizat pentru prelevarea din efluenți se compune dintr-un borcan, dintr-o lopățică de apă sau dintr-un flacon cu gât larg, eventual având un mâner de lungime adecvată şi un volum de cel puțin 100 ml. Dacă trebuie sa pregătim probe medii pornind de la probe prelevate manual, este convenabil să se utilizeze borcane, lopățele sau flacoane de volum bine definit şi cunoscut cu ± 5% abatere. Este în aceeaşi măsură posibil să se efectueze prelevări manuale cu ajutorul unui aparat Ruttner sau Kemmerer compus dintr-un tub cu volum de (1-3) l prevăzut la cele două extremități cu un capac cu balama sau un aparat de prelevare similar funcționând pe acelaşi principiu.

Echipamentele de prelevare manuală trebuie să fie constituite de preferință dintr-un material inert, nesusceptibil să perturbe analizele care se vor efectua asupra probelor.

Înainte de a începe prelevarea, este necesar să se curețe echipamentele de prelevare cu apă şi detergent sau urmând metoda specificată de producător, apoi să se clătească cu apă.

Se poate, înainte de utilizare, să se clătească echipamentul de prelevare cu apa din care se va efectua prelevarea, cu scopul de a reduce la minim riscurile contaminării. Trebuie acordată o grijă deosebită clătirii care urmează după spălare atunci când sunt analizați detergenții. Clătirea cu apă de analizat nu trebuie să se efectueze atunci când prin aceasta este posibilă introducerea de erori în rezultatele analizelor ulterioare.

NA.3.2.2 Echipament de prelevare automată

Se găsesc în comerț diferite aparate pentru prelevarea automată de probe în mod continuu sau în serie. Aceste echipamente sunt adesea uşor de transportat şi sunt utilizabile pentru toate tipurile de ape uzate. Există aparate de prelevare automată efectuând prelevări proporționale cu timpul şi debitul, dar există unele care sunt capabile să asigure ambele funcțiuni. Prelevările pot să se efectueze conform unuia din principiile următoare:

– cu ajutorul unei "pompe în lanț" (paternester);

– prin aer comprimat şi/sau depresiune;
– prin curgere continuă de efluent;
– prin pompare (adesea cu ajutorul unei pompe peristaltice).

Nu este posibilă recomandarea unuia sau altuia din aceste principii pentru ansamblul situațiilor de prelevare. În afară de alegerea dispozitivului de prelevare, trebuie luate în considerație următoarele criterii şi revine utilizatorului să determine importanța lor relativă atunci când defineşte exigențele asociate unei aplicații specifice:

a) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea probelor medii depinzând de timp, de exemplu, la intervale de timp variabile, pentru debite constante.

b) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea la intervale de timp constante a unei serii de probe discrete plasate fiecare într-un recipient separat, de exemplu, în vederea efectuării unor studii de variație zilnică pentru a pune în evidență punctele de încercare.

c) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe medii, corespunzând unor intervale de timp scurte şi plasate în recipiente separate. Această funcțiune poate în egală măsură să fie utilă pentru controlul raportat pe perioade specifice despre care se ştie că sunt semnificative.

d) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe medii depinzând de debit, adică prelevarea într-un interval de timp constant, a unor volume variabile funcție de valoarea debitului. Această funcție poate fi utilă pentru studiile care au drept obiectiv determinarea încărcării substratului.

e) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe dependente de debit, plasate fiecare într-un recipient separat. Această funcție poate fi utilă pentru identificarea perioadelor de variație a încărcării în substrat, atunci când este necesară corelarea acestor date cu variații de debit. În afara criteriilor specificate de la a) la e) care sunt legate de prelevarea diferitelor tipuri de probe definite la NA.4.3.1, utilizatorul trebuie să-şi fondeze alegerea pe obținerea caracteristicilor următoare, în afară de cazul în care unul sau altul dintre criterii se dovedeşte inutil în circumstanțele date. Acesta poate fi cazul în care prelevarea unei probe se face din canalizare sau din canalele de scurgere colectoare care sunt sub presiune.

f) Aparatura de prelevare trebuie să poată ridica proba la înălțimea necesară, oricare ar fi situația aleasă.

g) Aparatura de prelevare trebuie să fie de construcție robustă şi să aibă un număr cât mai redus de părți componente funcționale.

h) Părţile expuse la apă sau imersate trebuie să fie în număr cât mai mic posibil.

i) Aparatura de prelevare trebuie să fie rezistentă la coroziune şi componentele sale electrice trebuie să fie protejate de efectele îngheţului, ale umidităţii şi ale atmosferei corosive.

j) Aparatura de prelevare trebuie să fie de concepţie simplă şi uşor de întreţinut, utilizat şi curăţat.

k) Conducta de prelevare trebuie să aibă, între punctele de prelevare şi distribuţie, un diametru interior de cel puţin 9 mm şi intrarea sa trebuie să fie protejată, astfel încât riscurile colmatării să fie reduse la minim.

l) Viteza de scurgere a lichidului trebuie să fie egală sau superioară vitezei de 0,5 m/s, cu scopul de a evita riscurile de separare a fazelor în conductă şi în camera de măsurare.

m) Conductele de prelevare trebuie să aibă posibilitatea de purjare înainte de prelevarea unei noi probe.

n) Volumele trebuie să fie distribuite cu o fidelitate şi cu o exactitate de cel puţin 5% din volumul dorit.

o) Plaja de reglare a intervalului de timp care separă prelevarea probelor individuale trebuie să fie de la 5 min. la 1h.

p) Recipientele pentru probe şi îmbinările tuburilor trebuie să poată fi detaşabile, uşor de curăţat şi de înlocuit.

q) Este adesea necesar ca aparatele de prelevare să conţină compartimente care să permită depozitarea probelor la întuneric de la 0°C până la 4°C pe toată durata prelevării şi să permită adăugarea agenţilor de conservare în recipientele pentru prelevare, înainte şi în timpul prelevării acestora.

r) Aparatura de prelevare transportabilă trebuie să fie uşor de mânuit, uşor de protejat împotriva intervenţiilor nedorite şi a accidentelor, rezistentă la intemperii şi capabilă să funcţioneze în medii foarte diverse.

s) Aparatura de prelevare trebuie să fie capabilă să funcţioneze fără supraveghere timp suficient de lung (mai multe zile).

t) Riscurile intrinseci ale producerii unei scântei trebuie să fie nule, cu scopul de a limita riscurile de explozie în special în zonele unde este posibilă prezenţa metanului sau a unor solvenţi organici.

u) Adesea este necesar ca aparatura de prelevare să poată efectua prelevarea în canale sub presiune şi această eventualitate trebuie luată în considerare în alegerea finală a aparaturii.

În aceeaşi măsură trebuie să se ţină seama ca şi calitatea instrucţiunilor de utilizare să fie clară şi într-un limbaj adecvat şi uşor de înţeles de către operator, astfel încât acesta să asigure serviciile de

depanare şi înlocuirea cu uşurinţă a unor piese. În sfârşit, se impune ca specificaţiile referitoare la alimentarea electrică sau cu aer comprimat a echipamentului să fie adaptate la posibilităţile existente la locul instalării sale.

MĂSURI DE SECURITATE – Este recomandat ca în toate cazurile să fie respectate regulamentele locale în materie de securitate(a se vedea NA.5).

NA.4 METODA DE PRELEVARE

NA.4.1 Locul prelevării

MĂSURI DE SECURITATE – În ceea ce priveşte amplasarea aparatului de prelevare se recomandă să se respecte întotdeauna regulile de securitate şi regulile sanitare.

NA.4.1.1 Descriere generală

Prezenta parte a anexei NA prezintă metode de prelucrare aplicabile în diferite tipuri de amplasament, de exemplu:

a) în interiorul instalaţiilor industriale (de exemplu, în efluenţii reziduali netrataţi);

b) în punctele de evacuare ale instalaţiilor industriale (amestec de ape uzate netratate);

c) în reţele de colectare urbane, înţelegând prin aceasta canalizările sub presiune şi sistemele prin curgere liberă;

d) în interiorul staţiilor de epurare a apelor uzate;

e) la ieşirea din staţiile de epurare a apelor uzate.

Este esenţial ca în toate cazurile sa se aleagă un loc reprezentativ pentru efluentul de studiat.

Pentru alegerea amplasării aparatului de prelevare în interiorul unui canal de evacuare, trebuie ca în prealabil să se efectueze un studiu al reţelei. Examinarea planurilor reţelei permite identificarea amplasamentelor posibile.

Se procedează mai întâi la inspectarea locurilor, utilizând, dacă este necesar, trasori chimici pentru a verifica dacă traseul reţelei şi parcursul apelor corespunde bine planurilor şi pentru a ne asigura că amplasamentul este reprezentativ pentru obiectivul de prelevare definit.

NA.4.1.2 Prelevarea din canale de scurgere, canale colectoare şi guri de vizitare

Se recomandă ca înainte de prelevarea probelor să se curețe amplasamentul ales cu scopul de a elimina de pe suprafața interioară a locului orice urmă de crustă, nămol, peliculă biologică etc.

În amplasamentul ales curgerea trebuie să prezinte o turbulență puternică, cu scopul de a asigura o bună amestecare. Este posibil ca cele mai bune locuri să se dovedească inutilizabile datorită inaccesibilității lor, lipsei de securitate sau a absenței surselor de energie.

Canalele colectoare fiind adesea dimensionate încât să poată primi atât efluenții cât şi ploile torențiale şi/sau debite superioare debitelor efective, curgerea este adesea laminară. În absența amplasamentelor prezentând curgeri turbulente, trebuie să se creeze artificial aceste condiții prin ştrangularea fluxului, de exemplu, cu ajutorul şicanelor sau al pragurilor deversoare. Aceste îngustări trebuie să fie realizate astfel încât să fie împiedicată deversarea în amonte. Punctul de prelevare trebuie totodată să fie situat în aval de îngustare şi, ca regulă generală, la o distanță de cel puțin trei ori mai mare decât diametrul conductei. Deschiderea sondei de prelevare trebuie orientată, de preferință, în dreptul jetului, dar poate să se facă în aval în cazul în care turbulența este prea mare (a se vedea în egală măsură NA.3.2.2.1).

NOTA 1. Dacă amestecarea este suficientă în amonte de acest obstacol, punctul de prelevare poate fi situat în acest amplasament având grijă să nu fie colectate sedimente şi asigurându-se că punctul de prelevare rămâne la nivelul lichidului.

Se recomandă ca atunci când este posibil să se instaleze stații de prelevare permanentă pentru a asigura reproductibilitatea condițiilor de prelevare.

Înainte de a proceda la prelevarea evacuărilor industriale este util să se specifice condițiile de producție (de exemplu, procedeele şi ritmurile de producție) ca şi ansamblul riscurilor potențiale, de exemplu, umiditatea excesivă a solurilor.

Ca regulă generală, punctul de prelevare trebuie să fie situat la o imersare de o treime din înălțimea totală a efluentului rezidual.

NA.4.1.3 Stații de epurare a apelor uzate

Pentru a alege locul de amplasare al aparatului de prelevare, într-o stație de epurare a apelor uzate, este important să se țină seama de scopul

programului culegerii de date din care prelevarea probelor este unul din aspecte.

Obiectivele tip sunt următoarele:

– controlul eficienței stației de epurare în ansamblul său: se recomandă să se efectueze prelevări la intrările şi ieşirile principale din stație;

– controlul funcționării unor anumite unități sau al unor trepte de epurare: se recomandă să se efectueze prelevări la intrarea şi la ieşirea din aceste unități.

Dacă este necesar ca prelevările să fie efectuate la intrarea în stație, ele trebuie să reflecte obiectivul programului de prelevare. În unele cazuri, este necesar să se preleveze ape uzate brute amestecate cu apa recirculată (de exemplu, pentru studiul încărcării şi al eficacității bazinelor de sedimentare primare). În alte cazuri este necesară excluderea influenței apei recirculate (de exemplu, pentru a culege date permițând evaluarea încercărilor aduse de efluenții industriali/menajeri sau pentru controlul efluenților industriali).

Prelevarea în aval de canalele de scurgere sau de deversoarele special amenajate (a se vedea NA.4.1.2) facilitează obținerea probelor reprezentative.

Pentru prelevările efectuate asupra efluenților instalațiilor de epurare conținând mai multe unități (de exemplu, mai multe bazine de sedimentare) trebuie de avut grijă ca probele prelevate să fie reprezentative față de efluenții globali şi nu numai față de o singură unitate (dar nu şi în cazul în care acesta face obiectul unui studiu specific). Este necesar să se revadă adesea alegerea punctelor de prelevare, cu scopul ca orice modificare semnificativă adusă procesului de epurare să se găsească în reprezentativitatea prelevării probelor.

De exemplu, transformarea modului de funcționare al unui filtru biologic făcându-l să treacă de la o funcționare "simplă" la o funcționare "cu recirculare" sau "dublă filtrare în curent invers" poate implica modificarea modului de introducere în stație a apelor de alimentare sau a apelor de recirculare (de exemplu, recircularea continuă a apelor uzate în rezervoarele de apă de ploaie, schimbând punctele de reinjecție a apelor după epurare).

Atunci când se prelevează probe de ape uzate, trebuie întotdeauna de avut mare grijă pentru a elimina sau a reduce la minim puternica eterogenitate datorată prezenței frecvente a materialelor în suspensie. În acelaşi timp, stratificarea termică a efluenților de diferite origini este o problemă curentă întâlnită în cazul prelevării probelor de efluent sau

reziduuri industriale şi trebuie deviată pentru a asigura amestecarea apelor înainte de a proceda la prelevări.

NA.4.1.4 Prelevarea calitativă

Este adesea necesar să se efectueze prelevări de la suprafață, prin spumare, cu scopul de a obține informații calitative asupra prezenței materiilor emulsionate sau flotante. Este posibil ca în acest caz să se utilizeze sticle cu gât larg, dar se recomandă să se consulte laboratorul de analize.

NA.4.2 Frecvența, momentul şi durata prelevărilor

NA.4.2.1 Generalități

Prezentul paragraf tratează frecvența prelevării probelor (adică numărul de probe prelevate), durata perioadei de prelevare şi momentele prelevării.

NA.4.2.2 Numărul probelor

Prezentul paragraf dă reguli generale specifice, adoptate în cazul prelevării de ape uzate. Concentrația diferitelor substanțe analizate într-un efluent evoluează sub efectul variațiilor aleatorii şi sistematice. Din punct de vedere tehnic soluția obținută pentru determinarea valorilor adevărate ar fi utilizarea unui aparat automat care să efectueze continuu analize ale substanțelor considerate. Acest lucru nu este decât rareori aplicabil datorită inadaptabilității aparatului la efectuarea pe loc a analizelor substanțelor solicitate, datorită indisponibilității sale sau a costului său prea ridicat. Se recomandă să se conducă analizele de probe prelevate la intervale de timp regulate într-o anumită perioadă (perioadă de control). Aceste probe trebuie să fie de preferință probe medii, cu excepția cazurilor în care analizele avute în vedere interzic utilizarea acestor tipuri de probe. Alegerea numărului de probe prelevate în cursul fiecărei perioade de control trebuie să se efectueze pe o bază statistică.

NA.4.2.3 Momentul prelevării

Alegerea momentului şi modului de prelevare a probelor este adesea dictat de obiectivul programului de prelevare.

Ca regulă generală, în cazul prelevării apelor uzate şi a efluenților industriali, se consideră în mod normal următoarele surse de variație a calității:

a) variații zilnice(în timpul zilei);

b) variații săptămânale (de la o zi la alta a săptămânii);

c) variații lunare (de la o săptămână la alta);
d) variații anuale şi sezoniere;
e) tendințe.

Dacă variațiile zilnice sau variațiile de la o zi la alta în timpul săptămânii sunt reduse sau inexistente, ora şi ziua săptămânii alese pentru prelevare au relativ puțină importanță. Soluția adoptată în acest caz este de a efectua prelevarea la intervale regulate în tot cursul anului, în anumite săptămâni, la ore şi zile stabilite (alese pe criterii, comodități).

Daca este importantă natura şi mărimea încercării în anumite puncte, este recomandat să se efectueze prelevări la orele, zilele, săptămânile sau lunile convenite.

În cazul evacuării efluenților industriali cu caracter sezonier sau ciclic, este adesea foarte important să se stabilească o corelare între momentele prelevării şi derularea procesului de control; caracterul discontinuu al evacuărilor trebuie luat în considerare în programul de prelevare.

Prelevarea de probe vizând punerea în evidență a unor tendințe, trebuie să fie planificată cu grijă. Pentru a detecta tendințele de la o lună la alta, de exemplu, este preferabil ca întotdeauna să se efectueze prelevări în aceeaşi zi a săptămânii, cu scopul de a se elimina contribuția variațiilor zilnice şi săptămânale în variabilitatea totală şi de a permite o mai bună detecție a tendințelor.

Odată fixat numărul probelor de prelevare (a se vedea NA.4.2.2), este convenabil să se aleagă momentele prelevării.

Prelevarea de probe trebuie să se facă în mod normal la intervale de timp fixate în ansamblul perioadei controlate. Aceasta poate fi de un an, câteva luni sau câteva săptămâni, sau chiar mai puțin.

Dacă durata perioadei de control este de un an, zilele de prelevare pot fi determinate cu ajutorul formulelor (1) şi (2), după cum numărul n de probe de prelevat este superior sau inferior lui 25.

Formula (1) indică în timpul căror zile ale anului trebuie în mod normal efectuate prelevările.

$$A+\frac{365}{n}, A+\frac{365\times 2}{n}, A+\frac{365\times 3}{n}, \ldots\ldots A+\frac{365\times n}{n} \qquad (1)$$

unde:

n este numărul de prelevări;

A este un număr aleatoriu cuprins între $-\frac{365}{n}$ şi 0.

Formula (2) indică în timpul căror săptămâni ale anului trebuie în mod normal să fie efectuate prelevările. Ziua aleasă în fiecare săptămână trebuie să fie fixată de asemenea manieră, încât să se repartizeze prelevările pe ansamblul zilelor săptămânii.

$$B+\frac{52}{n}, B+\frac{52\times 2}{n}, B+\frac{52\times 3}{n}, \ldots\ldots B+\frac{52\times n}{n} \qquad (2)$$

unde:

n este numărul de prelevări;

B este un număr aleatoriu cuprins intre $-\frac{52}{n}$ şi 0.

Este posibil să se utilizeze formule analoage pentru durata altor perioade de control, de exemplu, unu, trei, şase luni etc. Durata aleasă trebuie să permită acoperirea ansamblului variațiilor sezoniere. Odată fixată frecvența şi zilele sau săptămânile de prelevare, este convenabil să se verifice că prelevarea nu este afectată de riscul unei erori sistematice, de exemplu, dacă prelevările au loc într-o zi anume sau dacă anumite zile ale săptămânii sunt sistematic excluse.

NA.4.2.4 Durata fiecărei perioade de prelevare

Prezentul paragraf tratează alegerea duratei totale a prelevării unei probe medii. Alegerea trebuie făcută în funcție de două criterii:

a) obiectivul prelevării, se poate, de exemplu, să fie necesară evaluarea încercării medii în materie organică a unei evacuări, pe mai multe perioade de 24 h, în care caz soluția indicată este prelevarea de probe medii zilnice proporționale cu debitul.

b) stabilirea probei, în exemplul descris la a) nu va fi indicată prelungirea peste 24 h a perioadei de prelevare a probelor medii datorită riscului de alterare a compuşilor organici prezenți în proba studiată. Durata totală a prelevării poate varia de la câteva ore, pentru detecția compuşilor organici volatili, la mai multe zile pentru analiza compuşilor organici stabili.

Stabilitatea probei constituie adesea un factor care limitează durata prelevării. În acest caz este indicat să se definească metodele de conservare adecvate, în funcție de tehnicile de analiză specifice care vor fi utilizate după consultarea laboratorului de analize.

NA.4.3 Alegerea metodei de prelevare

NA.4.3.1 Diferite tipuri de probe

Se disting de obicei două tipuri mari de probe:

a) probe punctuale;

b) probe medii.

NA.4.3.1.1 Probe punctuale

În cazul unei probe punctuale, ansamblul volumului constituind proba este prelevat o singură dată. Acest tip de probă este util pentru determinarea compoziției unei ape reziduale la un moment dat. Atunci când variațiile de volum, de compoziție ale efluentului rezidual sunt mici, o probă punctuală poate fi reprezentativă în ceea ce privește compoziția pe o perioadă lungă.

Prelevarea probelor punctuale este indispensabilă atunci când obiectivul programului de prelevare este evaluarea conformității cu standardele care nu se bazează pe o caracteristică medie. Atunci, când din contra, estimarea calității este fondată pe caracteristici medii, întotdeauna trebuie să se utilizeze probe medii.

Unele analize necesită utilizarea probelor punctuale, de exemplu, pentru dozarea materiilor grase, a oxigenului dizolvat, a clorului şi sulfiților. Rezultatele obținute nu vor fi aceleaşi dacă analizele nu sunt efectuate (sau întreprinse) imediat după prelevarea probelor sau dacă volumul prelevat nu este utilizat în acelaşi timp. Probele punctuale sunt de obicei prelevate manual, dar şi utilizarea echipamentului automat este posibilă.

NA.4.3.1.2 Probe medii

Probele medii sunt obținute prin amestecarea mai multor probe punctuale sau prin prelevarea unei fracțiuni continue din efluentul rezidual. Există două tipuri de probe medii:

a) probe dependente de timp;

b) probe dependente de debit.

Probele medii dependente de timp se compun din probe punctuale, de volum constant, prelevate la intervale de timp constante în timpul perioadei de prelevare.

Aceste prelevări sunt utile atunci când suntem interesați de calitatea medie a apelor uzate sau a efluenților (de exemplu, pentru verificarea conformității cu un standard fondat pe calitatea medie sau pentru determinarea încărcării medii a unor anumite categorii de ape uzate dintr-o stație de epurare şi atunci când debitul apelor uzate este constant).

Probele medii dependente de debit se compun din probe punctuale prelevate şi amestecate de o asemenea manieră, încât volumul fiecărei

probe să fie proporțional cu debitul sau volumul efluentului pe durata de prelevare. Este indicat să se utilizeze aceste probe atunci când obiectivul prelevării este determinarea încărcării în poluant(de exemplu, cerere biochimică în oxigen(CBO_5) la intrarea într-o stație de epurare a apelor uzate, procentul de eliminare a materiilor solide, încărcarea în substanțe nutritive şi alte produse evacuate în mediul înconjurător.

Prelevarea lor poate să se efectueze, fie la intervale de timp constante sub formă de probe punctuale de volum variabil, proporțional cu valoarea debitului în momentul prelevării, fie sub formă de probe punctuale de volum constant prelevate de fiecare dată când a trecut un volum dat de efluenți prin punctul de prelevare.

Oricare ar fi tipul de prelevare medie, fiecare din probele punctuale trebuie să aibă un volum mai mare de 50 ml. Pentru a obține probe reprezentative se recomandă în general să se preleveze probe punctuale de 200 ml la 300 ml.

NA 4.3.2 Măsurarea continuă

Măsurarea continuă constituie o altă metodă posibilă de prelevare şi analiză, aplicabilă în anumite cazuri. Măsurările pot fi efectuate direct în efluentul rezidual sau într-o buclă de prelevare. Măsurările sunt bazate pe utilizarea electrozilor sau a instrumentelor de analiză automată, presupunând un înregistrator sau un sistem de detectare a datelor. Această metodă fiind aplicabilă din punct de vedere tehnic şi justificată economic, permite obținerea unei cantități de informații considerabile în materie de epurare a apelor uzate, deoarece ea permite în general o mai bună cuantificare a variațiilor de calitate, care sunt importante în apele reziduale. Deşi aparatura destinată controlului în flux continuu este limitată, există un anumit număr de aplicații(de exemplu, măsurarea pH-ului şi temperaturii, dozarea oxigenului dizolvat) pentru care această tehnică poate înlocui eficient metodele de prelevare.

NA.4.4 Conservare

Conservarea se efectuează conform capitolului 2 al prezentului standard.

NA.5 ASPECTE REFERITOARE LA SECURITATE

NA.5.1 Atunci când se lucrează în canale de scurgere, bazine de decantare şi staţii de tratare a apelor uzate este obligatoriu să se aibă în vedere următoarele riscuri:

a) riscul unei explozii rezultând din prezenţa amestecurilor de gaze detonante în canalele de scurgere;

b) riscul otrăvirii rezultând din prezenţa gazelor toxice, cum ar fi hidrogenul sulfurat (H_2S) sau monoxidului de carbon (CO);

c) riscul sufocării rezultând din lipsa oxigenului;

d) riscul unor maladii rezultând din prezenţa organismelor patogene în apele reziduale;

e) riscul rănirilor fizice rezultând dintr-o cădere sau alunecare;

f) riscul de înecare;

g) riscul rănirii rezultând din căderea obiectelor.

NA.5.2 Înainte de a pătrunde într-un spaţiu închis, trebuie de procedat la următoarele verificări în partea superioară şi inferioară.

a) Verificarea absenţei riscului de explozie cu ajutorul unui explozimetru sau altui instrument similar;

b) Verificarea absenţei hidrogenului sulfurat (H_2S) şi a monoxidului de carbon (CO) şi eventual a altui gaz toxic cu ajutorul unui detector adecvat;

c) Verificarea conţinutului de oxigen, care trebuie să fie în cantitate suficientă [aproximativ 20% (V/V)].

Dacă aceste verificări indică condiţii de lucru inacceptabile, este recomandat să se ventileze canalul de scurgere sau căminul de vizitare până la obţinerea unor condiţii de lucru acceptabile. Se poate porni apoi la lucru luând următoarele precauţii.

d) Să nu se pătrundă într-un spaţiu închis decât în prezenţa unor alte persoane în exterior, în număr suficient pentru a putea interveni pentru salvare. Orice operator care pătrunde într-un spaţiu închis trebuie să poarte îmbrăcăminte de protecţie şi să fie legat de exterior printr-un cordon de securitate. Trebuie să fie posibilă în permanent comunicarea directă cu toţi operatorii.

e) Orice persoană care pătrunde într-un cămin de vizitare sau într-un spaţiu închis trebuie să posede un aparat de protecţie respiratorie, chiar dacă s-a verificat în prealabil calitatea atmosferei interioare. Cel puţin doi

membri ai echipei de ajutor rămasă în exterior trebuie să poarte aparate de protecție respiratorie în eventualitatea salvării.

f) Să se poarte o îmbrăcăminte de protecție adecvată, compusă din: combinezon, cizme de cauciuc, mănuşi şi cască.

g) Orice persoană care pătrunde într-un spațiu închis trebuie să poarte un aparat adecvat de control al atmosferei. Dacă acest aparat indică periculozitatea condițiilor atmosferice, toate persoanele prezente în spațiul închis trebuie să fie evacuate imediat.

Este obligatorie ventilarea ulterioară până la obținerea unei atmosfere respirabile.

h) În cazul unui posibil contact cu apele reziduale, este obligatoriu să se respecte reguli de igienă foarte stricte. Persoanele expuse nu trebuie să mănânce, nici să bea, nici să fumeze înainte de a se spăla în întregime. Îmbrăcămintea şi echipamentul trebuie în egală măsură spălate şi dezinfectate după utilizare.

NA.5.3 Numeroase reglementări naționale cuprind prescripții relative la vaccinarea persoanelor în contact cu apele reziduale. Aceste prescripții trebuie de asemenea respectate de persoanele care efectuează prelevarea.

NA.5.4 Prelevările în mediul urban sunt adesea efectuate din canalele de scurgere sau din cămine de vizitare accesibile din stradă. Circulația automobilelor în acest caz constituie un pericol serios. Dacă circulația este deviată trebuie asigurate măsurile necesare cu poliția şi autoritățile locale. Trebuie folosite neapărat panouri şi lumini de semnalizare adecvate. Chiar dacă aceste măsuri preventive au fost luate, persoanele care efectuează prelevarea trebuie să fie conştiente de pericolul la care se expun.

NA.6 IDENTIFICAREA PROBELOR ŞI RAPOARTELE DE PRELEVARE

Trebuie să se dispună de un formular de prelevare imprimat care să cuprindă informații adecvate din următoarele:

- locul de prelevare;
- descrierea sumară a punctului de prelevare;
- date referitoare la începutul şi sfârşitul prelevării;
- ora începutului şi sfârşitului prelevării;
- durata perioadei de prelevare;

– obiectivul prelevării;
– descrierea detaliată a metodei de prelevare;
– descrierea detaliată a măsurătorilor la fața locului.

Se recomandă să se noteze la rubrica "observații" (a se vedea anexa NB) particularitățile fiecărui caz întâlnit. De regulă responsabilul decide asupra procedurii de încercare, a volumului de prelevare şi a desemnării locului de prelevare.

Formularul de prelevare trebuie să fie aplicabil pentru punctele de prelevare permanente şi ocazionale. Raportul de prelevare trebuie, dacă este cazul, să fie însoțit de o schiță în care trebuie să fie identificat locul unde să se prezinte factorii importanți pentru calitatea prelevării (circulația rutieră, situația clădirilor, planul instalațiilor etc.).

Se vor nota în rubrica "observații" detaliile referitoare, de exemplu, la conservarea şi depozitarea probelor înainte de sosirea în laborator, la modificările observate, la prelevarea paralelă de probe martor, la prezența martorilor şi în cazul incidentelor sau al unor probleme de poluare excesivă, la natura, originea, volumul substanțelor poluante prezente şi la zonele atinse.

Anexa NB prezintă modelul de formular recomandat pentru rapoartele de prelevare efectuate asupra apelor uzate de origine menajeră sau industrială.

Anexa NB
(informativă)

RAPORT DE PRELEVARE A APELOR UZATE MENAJERE SAU INDUSTRIALE

Locul (Localurile):
Denumirea codificată:

Metoda de prelevare: Proba punctuală .....
Medie depinzând de timp .....
Medie depinzând de debit .....
Echipament utilizat .....

Interval de timp sau de debit
dintre două prelevări ..... min. sau m^3
Volumul de probă punctuală ..... ml

Începutul prelevării ..... (data şi ora)
Sfârşitul prelevării ..... (data şi ora)

Metoda de conservare

Măsurători la faţa locului:

Analiza	Rezultat	Unitatea de măsură	Ora

Metode de control al calităţii:

Observaţii referitoare la prelevare:

Numele, data şi semnătura

Membrii Comitetului Tehnic CT-3 "Tutun şi produse din tutun", care au participat la elaborarea elementelor naţionale ale prezentului standard:

Preşedinte: dl Petru Poian

Secretar: dna Carolina Olăraş

Reprezentantul Organismului Naţional de Standardizare: dna Nona Luscalov

Membri: dl Victor Ţiţei
dl Mihail Colţa
dl Ion Donţov
dl Alexandru Postovoi
dna Tamara Iorga
dna Nadejda Culicova

Anteproiectul elementelor naţionale ale standardului a fost elaborat de: dna Tamara Iorga
dl Ion Grama

Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene(data aplicării, modificării, anulării etc.) sunt publicate în "Catalogul standardelor moldovene" şi în "Buletinul de Standardizare" al Departamentului "Moldova-Standard".

Modificări după publicare:

Numărul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR 7877-1:2007

STANDARD MOLDOVEAN

Calitatea apei

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE

Metoda gravimetrică

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău
16.02.08

CSM 13.060.01

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR 7877-1:2007
Mai 2007

Calitatea apei
DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE
Metoda gravimetrică

IDT SR 7877-1:1995

Water quality. Determination of petroleum products content. Gravimetric method

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Calitate, apă, apă uzată, analiză chimică, determinare, produse petroliere

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR 7877-1:1995 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de produse petroliere. Metoda gravimetrică” împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Качество воды. Определение содержания нефтяных продуктов. Гравиметрический метод

Notă națională

N1 Pentru standardul la care se face referire în prezentul standard există următorul standard național corespunzător:

SR ISO 5667-10:1994	IDT	SM SR ISO 5667-10:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate

N2 Capitolul 10. Indicativul "SR 7877-1" trebuie citit „SM SR 7877-1:2007".

ICS 13.060.40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR 7877-1
Septembrie 1995
Indice de clasificare R 30

Calitatea apei
DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE
Metoda gravimetrică

Water Quality. Determination of petroleum products content. Gravimetric method

Qualite de l'eau. Determination de la teneur en produits petrolieres. Gravimetric méthods

APROBARE | Aprobat de Directorul General al IRS la 09 mai 1995
Înlocuieşte STAS 7877-87

CORESPONDENŢĂ | La data aprobării prezentului standard nu există nici un standard internaţional sau european care să se refere la acelaşi subiect

On the date of this standard approval, there is no International or European Standard dealling with the same subject

A la date d' approbation de la présente norme il n' existe pas de Normes Internationales ou Européennes traitant du même sujet

DESCRIPTORI TIT | Calitate, apă, apă uzată, analiză chimică, determinare, produs petrolier

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS) str. J.L.Calderon 13, 70201, Bucureşti, 2, România
TP (401)2107401; (401)2113296; TF (401)2100833

©IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

PREAMBUL

Prezentul standard a rezultat din revizuirea STAS 7877-86, care conţinea metoda gravimetrică de determinare a conţinutului de produse petroliere.

Faţă de ediţia anterioară s-au făcut modificări privind: delimitarea domeniului de concentraţie (10... 300)mg/l şi la modul de lucru şi de calcul prin introducerea probei martor.

De asemenea s-a introdus precizarea că în cazul în care există pe suprafaţa apei peliculă petrolieră, se consideră poluare şi se notează dimensiunile şi poziţia acestei pelicule.

Standardul a fost elaborat iniţial în 1967 şi revizuit în 1987.

Pentru determinarea conţinutului de produse petroliere prezente în apele uzate există şi SR 7877-2 care prevede şi o metodă spectrofotometrică pentru conţinuturi de produse petroliere de (0,1... 10) mg/l.

Anteproiectul standardului a fost elaborat de dna dr. Angela Ionescu.

1 GENERALITĂŢI

1.1 Obiect şi domeniu de aplicare

Prezentul standard stabileşte metoda gravimetrică de determinare a conţinutului de produse petroliere sub formă dizolvată sau emulsionată, prezente în apele uzate.

Metoda se aplică pentru conţinuturi de produse petroliere de (10... 300)mg/l.

Prin produse petroliere se înţeleg, conform prezentului standard, hidrocarburile cu puncte de fierbere mai mari decât 75°C, extrase cu tetraclorură de carbon.

1.2. Indicaţii generale

Reactivii folosiţi 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.

Ca rezultat final al determinării se consideră media aritmetică a trei determinări efectuate în paralel.

1.3 Referinţe

SR ISO 5667-10: 1994 Calitatea apei - Prelevare - Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate.

2 PRELEVARE ŞI PREGĂTIRE PROBE

2.1 Se prelevează o probă de un litru, conform SR ISO 5667-10, într-un recipient de sticlă, gradat la volumul dorit şi cu dop şlefuit. 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.

NOTA 1 - Se evită luarea stratului de apă superficial şi cu atât mai mult a peliculei petroliere A se vedea şi NOTA 6.

2.2 În cazul în care analiza nu se poate face imediat, proba se conservă max.24 h prin adăugarea a 5 ml acid clorhidric d=1,19 diluat 1 + 3 pentru un litru de probă.

3 PRINCIPIU METODĂ

Se extrag produsele petroliere, alături de alte substanţe organice din apă, la pH<5, cu tetraclorură de carbon. Se evaporă solventul iar reziduul rămas se dizolvă în eter de petrol sau hexan şi se trece soluţia obţinută pe o coloană cromatografică umplută cu oxid de aluminiu.
Se evaporă eluatul şi se determină gravimetric reziduul faţă de proba martor.

4 APARATURĂ

Sticlărie curentă de laborator, şi în plus
- Baie de apă.
- Balanţă analitică.
- Coloană cromatografică de sticlă, cu lungime de circa 100 mm, diametrul interior de circa 10 mm, având capătul inferior efilat până la un diametru de 1 mm şi prevăzută cu un robinet.
- Capsule de porţelan, de 50 ml.
- Cuptor electric termoreglabil la temperatura de 600°C.
- Instalaţie de distilare compusă din: balon cu capacitate de 250 ml; refrigerent cu legături la robinetul de apă şi scurgere; vas conic cu capacitatea de 250 ml cu reper la nivelul de circa 90 ml, pentru colectarea distilatului si plită electrică termoreglabilă.

5 REACTIVI ŞI MATERIALE

- Acid clorhidric d=1,19 g/l.
- Eter de petrol, cu interval de distilare (34 ...70) °C sau n hexan
- Tetraclorura de carbon.

NOTA 2 - Solventul de extracţie se distilă înainte de utilizare

- Oxid de aluminiu, pentru cromatografie, cu granulaţie (0,1 ...0,7) mech.
- Hârtie indicator pe pH, pentru domeniul 1 ...5.

6 PREGĂTIRE COLOANĂ

Se aşaza în coloana cromatografică un strat de circă 10 mm vata de sticlă, apoi un strat de circa 30 mm oxid de aluminiu pentru probe cu conţinut între (50...100) mg substanţe polare şi deasupra se aşază un strat de circa 5 mm vată de sticlă Se tasează oxidul de aluminiu din coloană prin lovirea acesteia, cu un tub de cauciuc.

NOTA 3 Oxidul de aluminiu se poate folosi la maxim 10 determinări, după care se regenerează, prin calcinare în cuptor electric la temperatura de 600°C timp de 5 h

7 MOD DE LUCRU

7.1 Se introduce proba prelevată conform capitolului 2, într-o pâlnie de separare, după acidulare la pH<5 (verificat cu hârtie indicatoare de pH).
Se spală vasul de prelevare cu 25 ml tetraclorură de carbon.
Solventul se introduce în pâlnia de separare peste proba de analizat realizându-se extracţia. Se trece stratul organic cantitativ în balonul de distilare
Se repetă operaţia de extracţie de patru ori.

7.2 Se montează instalaţia de distilare şi se distilă tetraclorura de carbon până la reperul din vasul conic. După răcire, conţinutul balonului de distilare (circa 10 ml) se trece cantitativ într-un pahar de laborator şi se spală de două ori balonul de distilare cu câte 6 ml tetraclorură de carbon, care se introduc în acelaşi pahar de laborator.

7.3 Se încălzeşte pe baia de apă în nişă, paharul de laborator cu extractele, la temperatura de max. 75°C până la îndepartarea completă a solventului. Se dizolvă reziduul în trei porţii de câte 3 ml eter de petrol, care se trec - împreună cu eventualele părţi nedizolvate - pe coloana pregătită conform capitolului 6, colectându-se eluatul într-o capsulă de porţelan (în prealabil adusă la masă constantă, cântărită şi ţinută în exsicator). Se spală coloana cromatografică de încă 3 ori cu 10 ml eter de petrol, colectându-se eluatul în aceeaşi capsulă.

NOTA 4 Nu trebuie să coboare nivelul lichidului în coloană mai jos de limita superioară a stratului de oxid de aluminiu Se ţine capsula în nişe, până la evaporarea eterului de petrol şi se cântăreşte până la masă constantă.

NOTA 5 - Pentru cazul apelor uzate provenite din industria de rafinării şi schele petroliere care conduc la obţinerea unor produse cu aspect de gume la tratarea reziduului cu eter de petrol, se elimină această etapa Se consideră produs petrolier reziduul obţinut după îndepărtarea tetraclorurii de carbon

7.4 Se procedează identic (7.1 ...7.3) cu o probă martor obţinută din apă distilată fiartă cu câtiva mililitri de apă oxigenată şi apoi răcită.

8 CALCUL

Conţinutul de produse petroliere se exprimă în miligrame pe litru şi se calculează cu formula:

$$\text{Produse petroliere} = \frac{m_2 - m_1}{V_1} - \frac{m_3 - m_4}{V_2} \quad [\text{mg/l}]$$

în care
m_1 masa capsulei fără reziduul probei, în miligrame;
m_2 masa capsulei cu reziduul probei, în miligrame;
m_3 masa capsulei fără reziduul martorului, în miligrame;
m_4 masa capsulei cu reziduul martorului, în miligrame;
V_1 volumul probei luat în lucru, în litri;
V_2 volumul martorului, în litri.

9 REPETABILITATE ŞI REPRODUCTIBILITATE

Repetabilitate: 15%.
Reproductibilitate: 18%.

10 BULETIN DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conţină:
- datele necesare pentru identificarea probei;
- datele necesare privind prelevarea probei (detalii privind prelevarea, adâncimea de prelevare etc.);
- rezultatul obţinut;
- numele persoanei care a efectuat analiza;
- SR 7877-1.

NOTA 6 - În cazul în care, pe suprafaţa apei există o peliculă petrolieră se consideră poluare şi se notează dimensiunile şi poziţia acestei pelicule.

Membrii Comitetului Tehnic nr.52 " Calitatea apei" care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	chim. Victoria Mărculescu	
Secretar:	ing. Mariana Stănciulescu	-Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului
Reprezentant IRS	dr. Ion Ilie Dragotă	
	dr. Angela Ionescu	-Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	ing. Renata Scarlat	-Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului
	chim. Adrian Corda	-Agenţia de Protecţia Mediului - Bucureşti
	ing. Corina Dobrin	-LACECA S.A.

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor. Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificări etc.) sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr. modificării	Buletinul Standardizării Nr./an	Punctele modificate

LEI 210

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR 7877-2:2007

STANDARD MOLDOVEAN

Calitatea apei

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE

Metoda spectrofotometrică

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău
16.02.08

CSM 13.060.01

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR 7877-2:2007
Mai 2007

Calitatea apei
DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE
Metoda spectrofotometrică

IDT SR 7877-2:1995

Water quality. Determination of petroleum products content. Spectrophometric method

APROBARE	Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007
DESCRIPTORI	Calitate, apă, apă de suprafață, apă uzată, analiză chimică, determinare, produs petrolier, metoda spectrofotometrică

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR 7877-2:1995 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de produse petroliere. Metoda spectrofotometrică" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Качество воды. Определение содержания нефтяных продуктов. Спектрофотометрический метод

Notă națională

N1 Pentru standardele la care se face referire în prezentul standard există următoarele standarde naționale corespunzătoare:

SR ISO 5667-6:1997	IDT	SM SR ISO 5667-6:2007 Calitatea apei. Ghid pentru prelevarea probelor din rîuri şi cursuri de apă
SR ISO 5667-10:1994	IDT	SM SR ISO 5667-10:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate
SR 7877-1:1995	IDT	SM SR 7877-1:2007 Calitatea apei. Determinarea conținutului de produse petroliere. Metoda gravimetrică

N2 Capitolul 12. Indicativul "SR 7877-2" trebuie citit „SM SR 7877-2:2007".

ICS 13.060.40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR 7877-2
Septembrie 1995
Indice de clasificare R 30

Calitatea apei
DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE PRODUSE PETROLIERE
Metoda spectrofotometrică

Water quality. Determination of petroleum products content. Spectrophotometric method

Qualité de l'eau. Determination de la teneur en produits petrolieres. Spectrophometric méthod

APROBARE

Aprobat de Directorul General al IRS la 09 mai 1995.

CORESPONDENŢĂ

La data aprobării prezentului standard nu există standarde internaţionale sau europene care să se refere la acelaşi subiect.

On the date of this standard approval, there is no International or European Standard with the same subject

A la date d' approbation de la présente norme il n' existe pas de Normes Internationales ou Européennes traitant du même sujet

DESCRIPTORI TIT

Calitate, apă, apă de suprafaţă, apă uzată, analiză chimică, determinare, produs petrolier, metoda spectrofotometrică

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS) str. J.L.Calderon 13, 70201, Bucureşti, 2, România
TP (401)2107401; (401)2113296; TF (401)2100833

©IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard in orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic fotocopiere, microfilmare etc) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

PREAMBUL

Prezentul standard a rezultat din revizuirea STAS 7877-86, Ape de suprafaţă şi ape uzate. Determinarea conţinutului de produse petroliere, care conţinea metoda gravimetrică de determinare a conţinutului de produse petroliere şi care se găseşte în SR 7877-1. Metoda gravimetrică se aplică pentru conţinuturi de produse petroliere de (10...300) mg/l

Determinarea produselor petroliere din substanţe total extractibile este de o deosebită importanţă practică având în vedere implicaţiile ecologice ale acestora.

Anteproiectul standardului a fost elaborat de dr. Angela Ionescu.

1 GENERALITĂŢI

1.1 Obiect şi domeniu de aplicare

Prezentul standard stabileşte metoda spectrofotometrică de determinare a conţinutului de produse petroliere, sub formă dizolvată sau emulsionată, prezente în apele de suprafaţă şi în apele uzate.

Metoda se aplică pentru conţinuturi de produse petroliere de (0,1...10) mg/l.

Prin produse petroliere se înţeleg, conform prezentului standard, hidrocarburile extrase cu tetraclorură de carbon.

1.2 Indicaţii generale

Reactivii folosiţi 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.

Ca rezultat final al determinării se consideră media aritmetică a trei determinări efectuate în paralel.

1.3 Referinţe

SR ISO 5667-6.*) Calitatea apei - Prelevare - Partea 6: Ghid pentru prelevarea apelor din râuri şi din cursuri de apă.
SR ISO 5667-10: 1994 Calitatea apei - Prelevare - Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate.
SR 7877-1: 1995 Calitatea apei - Determinarea conţinutului de produse petroliere. Metoda gravimetrică.

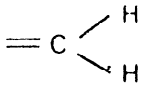
2 PRELEVARE ŞI PREGĂTIRE PROBE

2.1 Se prelevează o probă de apă de un litru, conform SR ISO 5667-6 şi SR ISO 5667-10, într-un recipient de sticlă, gradat la volumul dorit şi cu dop şlefuit. 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 şi cu atât mai mult a peliculei petroliere).

2.2 În cazul în care analiza nu se poate face imediat proba se conservă max. 24 h prin adăugarea a 5 ml acid clorhidric d=1,19 diluant 1 + 3 pentru un litru de probă.

3 PRINCIPIU METODĂ

Din proba de apă adusă la pH<5, se extrag cu tetraclorură de carbon produsele petroliere împreună cu unele substanţe organice. După reţinerea substanţelor polare, pe o coloană cromatografică cu silicagel se dozează produsele petroliere din extractul de tetraclorură de carbon prin spectrofotometrie în infraroşu, măsurând absorbanţa la 2930 cm^{-1} corespunzătoare legăturii



4 APARATURĂ ŞI STICLĂRIE

- Sticlărie curentă de laborator.
- Coloană cromatografică de sticlă cu lungimea de 100 mm şi diametrul interior de circa 5 mm, având capătul inferior efilat până la diametrul de 1 mm şi prevăzut cu un robinet.
- Spectrometru cu dublu fascicul, în domeniul infraroşu [(4000 ... 400) 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 şi din nou uscată

*) în curs de elaborare

5 REACTIVI ŞI MATERIALE

- Acid clorhidric d=1,19.
- Sulfat de sodiu anhidru .
- Silicagel (sau Florisil) cu granulaţie de (60...100) mech.
- Tetraclorură de carbon.

NOTA 2 - Solventul de extracţie trebuie distilat înainte de utilizare.

- Etalon E_1, de produse petroliere, constituit din 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}) şi 25 g toluen (C_7H_8).
- Soluţii etalon de produse petroliere.

a) Soluţia etalon E_2: se introduc 0,05 g etalon E_1, într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu tetraclorură de carbon.
1 ml soluţie conţine 0,5 mg etalon de produse petroliere.
b) Soluţia etalon E_3: se introduce 1 ml de soluţie etalon E_2 într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu tetraclorură de carbon.
1 ml soluţie conţine 0,005 mg etalon de produse petroliere.

NOTA 3 - Soluţiile etalon E_2 şi E_3 trebuie utilizate în ziua preparării lor.

- Hârtie indicator de pH , pentru domeniul 1...7.
- Hârtie de filtru cu porozitate mică.

6 PREGĂTIRE SPECTROFOTOMETRU

Pregătirea şi aducerea în regim de lucru a spectrofotometrului se face conform instrucţiunilor de utilizare ale aparatului.
Se înregistrează spectrul pentru domeniul (3150...2750) cm^{-1} măsurându-se **absorbanţa de la 2930 cm^{-1}!**
Pregătirea şi utilizarea cuvelor se face conform instrucţiunilor de utilizare.

NOTA 4 - Spălarea cuvei de probă cu solvent, trebuie făcută temeinic. Apoi, cuva trebuie umplută cu solvent şi se înregistrează spectrul pentru domeniul (3150...2750) cm^{-1} faţă de cuva martor (umplută tot cu solvent). Dacă spectrul obţinut în aceste condiţii nu prezintă nici o absorţie, se consideră spălarea cuvei de probă bine realizată. După scoaterea solventului, cuva se usucă, ea fiind astfel pregătită pentru o nouă analiză.

7 PREGĂTIRE COLOANĂ

Se pregăteşte conform SR 7877-1 cu diferenţa că se utilizează ca umplutură silicagel (sau florisil).

NOTA 5 - Pentru controlul parametrilor coloanei cromatografice, după mai multe utilizări se înregistrează absorbanţele specifice corespunzătoare compuşilor polari [de exemplu compuşii carbonilici, carboxilici şi derivaţii lor absorb în domeniul (1800...1600) cm^{-1}]. În cazul în care acest domeniu spectral se înregistrează absorbanţe, agentul absorbant din coloana cromatografică trebuie schimbat.

8 TRASARE CURBĂ DE ETALONARE

8.1 Prepararea seriilor de soluţii etalon

Se prepară două serii de soluţii etalon:
a) Într-o serie de cinci baloane cotate de 50 ml, se introduc 20 ml; 10 ml; 5 ml; 2 ml şi 1 ml din soluţia etalon E_2 şi se aduce la semn cu tetraclorură de carbon. Soluţiile etalon conţin 0,2 mg/ml; 0,1 mg/ml; 0,05 mg/ml; 0,02 mg/ml şi 0,01 mg/ml solvent sau 10 mg; 5 mg; 2,5 mg; 1 mg şi 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 şi 10 ml soluţie etalon E_3, şi se aduce la semn cu tetraclorură de carbon. Soluţiile etalon conţin 0,0025 mg/ml; 0,0020 mg/ml; 0,0015 mg/ml şi 0,0010 mg/ml solvent sau 0,125 mg/l; 0,1 mg/l; 0,075 mg/l şi 0,05 mg/l probă.

8.2 Măsurarea spectrofotometrică

Se înregistrează şi se măsoară absorbanţele pentru fiecare soluţie etalon E_2 şi E_3 şi seriile a şi b de soluţii etalon de produse petroliere conform 9.3.
Se trasează curbele de etalonare înscriind pe abscisă concentraţiile, în miligrame produse petroliere pe litru probă, iar pe ordonată absorbanţele corespunzătoare. Se obţin astfel curbe liniare.

NOTA 6 - Curba de etalonare trebuie verificată la minim 6 luni şi totdeauna când se folosesc reactivi noi

9 MOD DE LUCRU ŞI DE CALCUL

9.1 Prelucrare probă

Se acidulează 1 litru probă, prelevată şi pregătită conform capitolului 2 cu acid clorhidric, până la un pH<5.
Apoi se introduce proba în pâlnia de separare şi se extrage de 2 ori cu câte 25 ml de tetraclorură de carbon, agitând puternic. Se lasă pentru a se separa fazele, 5 min.
Se filtrează faza organică printr-o hârtie de filtru cutată ce conţine 1 g sulfat de sodiu anhidru. Se montează pâlnia de filtrare deasupra coloanei cromatografice.

9.2 Reţinerea substanţelor polare

Se trece filtratul pe coloana cromatografică pregătită conform capitolului 7 prinzând eluatul într-un balon cotat de 50 ml.
Se continuă eluarea cu tetraclorură de carbon până la aducerea la semn a balonului cotat.

9.3 Măsurarea spectrofotometrică şi calcularea rezultatelor

Se umple cuva spectrofotometrului cu soluţia obţinută la 9.2 şi se înregistrează spectrul faţă de tetraclorură de carbon ca martor.

Se măsoară absorbanţa la 2930 cm^{-1}, prin metoda liniei de bază.

Se citeşte pe curba de etalonare, cantitatea de produse petroliere corespunzătoare absorbanţei respective.

NOTA 7 - Tetraclorura de carbon din soluţia eluată după ce s-a realizat înregistrarea spectrului, din volumele de spălare a cuvelor spectrofotometrului şi din soluţiile de etalonare utilizate se recuperează prin distilare simplă.

10 EXPRIMARE REZULTATE

Conţinutul de produse petroliere se exprimă în miligrame pe litru de probă.

11 REPETABILITATE ŞI REPRODUCTIBILITATE

Repetabilitate: 10%.
Reproductibilitate: 15%.

12 BULETIN DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conţină:
- datele necesare pentru identificarea probei;
- datele necesare privind prelevarea probei (detalii privind prelevarea, adâncimea de prelevare, etc.); rezultantul obţinut;
- numele persoanei care a efectuat analiza;
- SR 7877-2.

Membrii Comitetului Tehnic nr.52 " Calitatea apei" care au participat la elaborarea prezentului standard

Preşedinte	chim. Victoria Mărculescu	
Secretar	ing. Mariana Stănciulescu	-Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului
Reprezentant-IRS	dr. Ion Ilie Dragotă	
	dr. Angela Ionescu	-Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	ing. Renata Scarlat	-Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului
	chim. Adrian Corda	-Agenţia de Protecţia Mediului - Bucureşti
	ing. Corina Dobrin	-LACECA S.A.

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor. Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificări etc.) sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr. modificării	Buletinul Standardizării Nr./an	Punctele modificate

LEI 210

Elementele naționale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Național de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediții şi a tuturor modificărilor.

Informațiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicații periodice ale Organismului Național de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

Сравнительный анализ методик определения взвешенных веществ

на бумажных фильтрах

Операция	АРА.02.08.01	SM 6953:2007	РД 52.24.468	ПНД 14.1:2.110	ИСО 11923	Лурье	Мет СЭВ
Определение взв. веществ	Суспендирован частицы различ ной степени дисперности	Вещества нерас творен в воде, <2 мм , отделен фильтрованием	Частицы минер и орг, остающ на фильтре с d= 0.45 мкм d- пор	Частицы минер и орг, остающ на фильтре с d= 0.45 мкм d- пор	—	—	М взв. в-в=Мг месей-М раств нных веществ
Область применения НД	Ливнев, поверх сточные воды	Поверхностные сточные воды	Поверхностные и очищенные сточные воды	Поверхностные и очищенные сточные воды	—	—	—
Характеристики погрешности	—	—	< 50 r-1,R-2,T-4 ≥ 50 r-2,R-3,T-7		—	—	—
Реактивы, материалы	Фильтр «белая лента», высуш.	Фильтр «синяя лента»,промыв горячей дистил водой и высуш	Фильтр «синяя лента»,промыв 150 мл дистил водой и высуш	Фильтр «синяя лента»,промыв 150 мл дистил водой и высуш	—	—	Фильтр «бел лента»,промы дистил водо высуш (m<1
Отбор, хранение образцов	Искл – консерв. 2мл хлороформ	Искл – консерв. 2мл хлороформ	Искл – до 7 су ток в холодил	Искл – до 7 су ток в холодил	—	—	—
Подготовка к про ведению испытан	Определение – сразу п/отбора	Определение – 24 час п/отбора	Определение – сразу п/отбора	Определение – 6 час п/отбора	—	—	—
Выполнение испытаний	100-1000 мл сточной воды фильтруют	V воды, содер-жащий >10мг взвеш. веществ Промыв осадок дистил. водой до удаления солей	V воды, содержащий 2 - 200 мг взвеш. веществ Промыв осадок 3 раза по 10 мл дистил. водой	V воды, содержащий 3 - 200 мг взвеш. веществ Промыв осадок 3 раза по 10 мл дистил. водой	—	—	V воды, соде щий 100-250 взвеш. вещес Промыв осад небольш кол дистил. воды
Округление результатов	—	—	< 50 - 0,5 мг/л ≥ 50 - 1 мг/л	< 50 - 0,5 мг/л ≥ 50 - 1 мг/л	—	—	< 1000 - 1 ≥ 1000 - 10
Примечание			При отборе избегать попадание НФП,жира	При отборе избегать попадание НФП,жира			

ме мбранных фильтрах(по ИСО а)*11923-* Фильтр из стекловолокн

Операция	АРА.02.08.01	SM 6953:2007	РД 52.24.468	ПНД 14.1:2.110	ИСО 11923	Лурье	Мет СЭВ
Определение взв. веществ	—	—	Частицы минер и орг, остающ на фильтре с d= 0.45 мкм d- пор	Частицы минер и орг, остающ на фильтре с d= 0.45 мкм d- пор	Твердые частиц удален путем фильтрации	Суспендирован частицы различ ной степени дисперности	М взв. в-в=Мпримесей-М раствор нных веществ
Область применения НД	—	—	Поверхностные и очищенные сточные воды	Поверхностные и очищенные сточные воды	Природные, Сточные воды. От 2 мг/л взв. веществ	—	Для 0,Х-100 мг взв. в-в /фильтр Метод непригод для жирных в-в
Характеристики погрешности	—	—	< 50 r-1,R-2,T-4 ≥ 50 r-2,R-3,T-7		—	—	—
Реактивы, материалы	—	—	Фильт 0,45мкм кипятят 3 раза дистил водой и высуш при 60^0 перед опр-105^0	Фильт 0,45мкм кипятят 3 раза дистил водой и высуш при 105^0	Фильтр промыв 150 мл дистил-водой и высуш -(m<0,3 мг)	Фильтр № 6 – 3-5 мкм Кипятят 3 раза дистил водой и высуш при 60^0	Фильтр 0,6-1 мк Кипятят 3 раза дистил водой и высуш
Отбор, хранение образцов	—	—	Искл – до 7 су ток в холодил	Искл – до 7 су ток в холодил	В темноте, при < 8^0 С	Искл – консерв. 2мл хлороформ	—
Подготовка к про ведению испытан	—	—	Определение – сразу п/отбора	Определение – 6 час п/отбора	Определение < 4 час п /отбора	Определение – сразу п/отбора	—
Выполнение испытаний	—	—	V воды, содержащий 2 - 200 мг взвеш. веществ Промыв осадок 2 раза по 10 мл дистил. водой	V воды, содержащий 3 - 200 мг взвеш. веществ Промыв осадок 2 раза по 10 мл дистил. водой	V воды, содержащий 5 - 50 мг взвеш. веществ Промыв осадок 2 раза по 20 мл дистил. воды	100-1000 мл СВ фильтр/ вакуум Промыв осадок *фильтратом (исключ-1-2 мл дистил. в оды)*	100-1000 мл С. фильтр/ вакуум. Промыв осадок небольш кол-во *дистил. воды*
Округление результатов	—	—	< 50 - 0,5 мг/л ≥ 50 - 1 мг/л	< 50 - 0,5 мг/л ≥ 50 - 1 мг/л	—	—	< 1000 - 1 мг/ ≥ 1000 - 10 мг/
Примечание			При отборе избегать попадание НФП,жира-искажение результатов	При отборе избегать попадание НФП,жира искажение результатов	Пробы сод.жир помыть спирт-гексан. ≥ 1000 мг/л солей 3раз по 50 мл воды		

CSM 13.060.50

EXEMPLAR DE LUCRU

SM SR EN ISO 8467:2006

STANDARD MOLDOVEAN

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII
CENTRUL DE MEDICINĂ PREVENTIVĂ
EXEMPLAR ÎNREGISTRAT
Nr. 6 - 2006

CALITATEA APEI

Determinarea indicelui de permanganat

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău

DOCUMENT NORMATIV
INSM
MOLDOVA-STANDARD
08 09 06

CSM 13.060.50

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR EN ISO 8467:2006

CALITATEA APEI
Determinarea indicelui de permanganat

IDT SR EN ISO 8467:2001

Water quality. Determination of permanganate index

REPRODUCEREA INTERZISĂ

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 1903-ST din 20.03.2006 cu aplicare din 01.09.2006

DESCRIPTORI | Apă, calitate, analiză apă, analiză chimică, determinare, indice de permanganat

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2006

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR EN ISO 8467:2001 „Calitatea apei. Determinarea indicelui de permanganat" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO și CEN.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Качество воды. Определение индекса перманганата

Notă națională

N1 Pentru standardul internațional la care se face referire există următorul standard național corespunzător:

ISO 385-1:1984	EQV	GOST 29251-91 (ISO 385-1-84) Sticlărie de laborator. Biurete. Partea 1: Condiții generale

ICS 13.060.40

STANDARD ROMÂN

SR EN ISO 8467
Iunie 2001
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea indicelui de permanganat

Water quality. Determination of permanganate index

Qualité de l'eau. Détermination de l'indice de permanganate

APROBARE | Aprobat de Directorul General ASRO la 28 iunie 2001
Standardul european EN ISO 8467:1995 are statutul unui standard român

CORESPONDENȚĂ | Acest standard este identic cu standardul european EN ISO 8467:1995

This standard is identical with the European Standard EN ISO 8467:1995

La présente norme est identique à la Norme européenne EN ISO 8467:1995

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, analiză apă, analiză chimică, determinare, indice de permanganat

ASOCIAȚIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO),
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
Direcţia Generală: Tel.: +40 1 211.32.96; 650.20.80/284; Fax: +40 1 210.08.33
Direcţia Standardizare: Tel. : +40 1 310.43.08; +40 1 310.43.09, Fax: +40 1 315 58 70

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO.

PREAMBUL NAȚIONAL

Acest standard reprezintă versiunea română a textului în limba franceză a standardului european EN ISO 8467:1995.

Standardul european EN ISO 8467:1995 a adoptat fără modificări standardul internațional ISO 8467:1993.

Acest standard stabileşte o metodă de determinare a indicelui de permanganat din ape potabile şi menajere, ape minerale naturale, ape de masă precum şi ape de piscină.

Corespondența dintre standardul internațional la care se face referire şi standardele române este următoarea:

ISO 385-1:1984	IDT	SR ISO 385-1:1996 Sticlărie de laborator. Biurete. Partea 1: Condiții generale

Pentru aplicarea acestui standard se utilizează standardul internațional la care se face referire (respectiv standardul român identic cu acesta).

Simbolurile gradelor de echivalență, conform SR 10000-8.

STANDARD EUROPEAN
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM
EUROPEAN STANDARD

EN ISO 8467

Martie 1995

ICS 13.060.40
Descriptori: Apă, calitate, analiză apă, analiză chimică, determinare, indice de permanganat

Versiunea română

CALITATEA APEI. DETERMINAREA INDICELUI DE PERMANGANAT
(ISO 8467:1993)

Qualité de l'eau – Détermination de l'indice de permanganate (ISO 8467:1993)	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Permanganat-Index (ISO 8467:1993)	Water quality. Determination of permanganate index (ISO 8467:1993)

Acest standard reprezintă versiunea română a standardului european EN ISO 8467:1995. Standardul a fost tradus de ASRO, are acelaşi statut ca şi versiunile oficiale şi a fost publicat cu permisiunea CEN.

Acest standard european a fost adoptat de CEN la 1994-11-03.

Membrii CEN sunt obligaţi să respecte Regulamentul Intern CEN/CENELEC, care stipulează condiţiile în care acestui standard european i se atribuie statutul de standard naţional, fără nici o modificare.

Listele actualizate si referinţele bibliografice referitoare la aceste standarde naţionale pot fi obţinute pe bază de cerere către Secretariatul Central sau orice membru CEN.

Acest standard european există în trei variante oficiale (engleză, franceză, germană). O versiune realizată prin traducerea sub responsabilitatea unui membru CEN, în limba sa naţională şi notificată Secretariatului Central, are acelaşi statut ca şi versiunile oficiale.

Membrii CEN sunt organizaţiile naţionale de standardizare din: Austria, Belgia, Danemarca, Elveţia, Finlanda, Franţa, Germania, Grecia, Irlanda, Islanda, Italia, Luxemburg, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, Portugalia, Spania şi Suedia.

CEN
COMITETUL EUROPEAN DE STANDARDIZARE
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung
European Committee for Standardization

Secretariat Central: rue de Stassart 36, B-1050 Bruxelles

© CEN 1995 Toate drepturile de exploatare sub orice formă şi în orice mod sunt rezervate membrilor CEN.

PREAMBUL

Acest standard european a fost preluat de Comitetul Tehnic CEN/TC 230, „Analiza apei", din lucrările ISO/TC 147 „Calitatea apei" din cadrul Organizației Internaționale de Standardizare (ISO).

Acest standard european trebuie să primească statutul de standard național, fie prin publicarea unui text identic, fie prin punerea în aplicare cel târziu până în septembrie 1995 şi toate standardele naționale contradictorii trebuie anulate cel târziu până în septembrie 1995.

Conform Regulamentului Intern CEN/CENELEC, următoarele țări sunt obligate să aplice acest standard european: Austria, Belgia, Danemarca, Elveția, Finlanda, Franța, Germania, Grecia, Irlanda, Islanda, Italia, Luxemburg, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, Portugalia, Republica Cehă, Spania şi Suedia.

DECLARAȚIE DE RATIFICARE

Textul standardului internațional ISO 8467:1993 a fost aprobat de CEN ca standard european, fără nici o modificare.

INTRODUCERE

Indicele de permanganat este o măsură convenţională a contaminării unei probe de apă cu substanţe organice şi materii anorganice oxidabile. Ea se utilizează în special pentru caracterizarea calităţii apelor potabile cât şi a unor ape brute, cum sunt apele de suprafaţă. Apele puternic contaminate se pot analiza utilizând o etapă de prediluţie. Indicele de permanganat se poate determina în cazul apelor care conţin mai puţin de 500 mg/l ioni clorură. Compuşii reducători cum sunt sărurile feroase (II), nitriţii sau hidrogenul sulfurat pot contribui la indicele de permanganat dar nu sunt considerate impurităţi.

Indicele de permanganat nu se poate considera o măsură a consumului teoretic de oxigen sau a conţinutului total de materie organică. Deoarece oxidarea este în general incompletă, în această determinare mulţi compuşi organici nu sunt decât parţiali oxidaţi. Nu sunt incluse materiile volatile care se evaporă înainte de adăugarea permanganatului de potasiu.

Metoda nu se recomandă pentru determinarea încărcării organice a apelor reziduale; la acestea trebuie determinat consumul chimic de oxigen (a se vedea ISO 6060:1989, *Calitatea apei. Determinarea consumului chimic de oxigen*).

Metoda este simplă şi convenabilă pentru controlul calităţii unui număr mare de probe de apă.

1 DOMENIU DE APLICARE

Acest standard internaţional stabileşte o metodă pentru determinarea indicelui de permanganat. Ea este destinată în principal apelor pentru consum uman şi utilizare menajeră, apelor potabile, apelor minerale naturale, apelor de masă, apelor la sursă cât şi apelor de piscină. Metoda se utilizează pentru determinarea parametrului "oxidabilitate". Ea se aplică apelor cu o concentraţie de ioni clorură mai mici de 300 mg/l. Probele care au un indice de permanganat mai mare de 10 mg/l trebuie diluate înainte de determinare. Limita inferioară a domeniului optim de determinare este de 0,5 mg/l.

2 REFERINŢE NORMATIVE

Următorul standard conţine prevederi care, prin trimiterile făcute în text, devin prevederi valabile ale acestui standard internaţional. La data publicării acestui standard, era în vigoare ediţia indicată. Întrucât standardele sunt revizuite periodic, se recomandă utilizatorilor acestui standard internaţional să ia în considerare ediţia cea mai recentă a standardului indicat mai jos. Membrii CEI şi ISO posedă cataloagele standardelor internaţionale în vigoare, la un moment dat.

ISO 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire – Burettes – Partie 1: Spécification générales.*

3 DEFINIŢII

3.1 indice de permanganat (al unei ape) – Concentraţia masică de oxigen echivalentă cu cantitatea ionilor de permanganat consumaţi atunci când o probă de apă este tratată cu permanganat în condiţii definite.

4 PRINCIPIU

Încălzirea probei de apă, pe o baie de apă la fierbere, în prezenţa unei cantităţi cunoscute de permanganat de potasiu şi acid sulfuric, pe o perioadă de timp dată (10 min). Reducerea unei părţi din permanganat de către materiile oxidabile din probă şi determinarea excesului de permanganat prin adăugarea unui exces de soluţie de oxalat, urmată de titrarea oxalatului în exces cu permanganat.

NOTA 1 – Indicele de permanganat recomandat este de maximum 10 mg/l, corespunzând la un consum de aproximativ 60 % al permanganatului adăugat la proba nediluată.

5 REACTIVI

În timpul analizei se utilizează numai reactivi de calitate analitică recunoscută şi apă distilată din apa unei osmoze inverse sau apă de puritate echivalentă. Nu se utilizează apă deionizată prin schimbători de ioni organici.

NOTA 2 – O apă nereducătoare se poate prepara după cum urmează. Se adaugă 10 ml acid sulfuric (5.3) şi un mic exces de soluţie concentrată de permanganat de potasiu (5.6) la 1 litru apă distilată. Se distilă într-un aparat de sticlă şi se aruncă primii 100 ml distilat. Se păstrează în recipiente de sticlă cu dop rodat.

Volumul soluţiei titrate de permanganat de potasiu consumat V_0 (a se vedea 8.4) nu trebuie să depăşească 0,1 ml, altfel se repetă modul de lucru sau se utilizează o apă mai puţin poluată.

5.1 Acid sulfuric, $\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 g/ml, 18 mol/l.

5.2 Acid sulfuric, $c(H_2SO_4) = 7,5$ mol/l.

Se adaugă, încet şi sub agitare continuă, 420 ml acid sulfuric (5.1) la 500 ml apă. Se lasă să se răcească şi se diluează la 1 litru.

5.3 Acid sulfuric, $c(H_2SO_4) = 2$ mol/l.

Se adaugă, încet şi sub agitare continuă, 110 ml acid sulfuric (5.1) la aproximativ 500 ml apă. Se adaugă încet soluţia de permanganat de potasiu (5.7) până la coloraţie roz pal persistentă. Se lasă să se răcească şi se aduce la 1 litru cu apă.

5.4 Oxalat de sodiu, soluţie de bază $c(Na_2C_2O_4) = 0,05$ mol/l.

Se usucă oxalatul de sodiu la o temperatură de 120 °C, timp de 2 h. Se dizolvă 6,700 g oxalat uscat în apă distilată şi se aduce la 1000 ml, într-un balon cotat.

Această soluţie este stabilă 6 luni dacă se păstrează la întuneric.

5.5 Oxalat de sodiu, soluţie etalon, $c(Na_2C_2O_4) = 5$ mmol/l.

Într-un balon cotat de 1000 ml se introduc, cu ajutorul unei pipete, 100 ml ± 0,25 ml soluţie de bază de oxalat de sodiu (5.4), se aduce la semn cu apă şi se omogenizează.

Această soluţie este stabilă 2 săptămâni.

NOTA 3 – Se pot utiliza şi soluţii gata preparate, disponibile în comerţ.

5.6 Permanganat de potasiu, soluţie de bază, $c(KMnO_4) \approx 20$ mmol/l.

Se dizolvă aproximativ 3,2 g permanganat de potasiu în apă distilată şi se diluează la 1000 ml. Se încălzeşte soluţia la o temperatură cuprinsă între 90 °C şi 95 °C timp de 2 h, se răceşte şi se păstrează cel mult 2 zile. Se decantează soluţia clară. Se păstrează într-un recipient de culoare închisă.

5.7 Permanganat de potasiu, soluţie titrată, $c(KMnO_4) \approx 2$ mmol/l.

Într-un balon cotat de 1000 ml se introduc, cu ajutorul unei pipete, 100 ml soluţie de bază (5.6), se aduce la semn cu apă şi se omogenizează.

Această soluţie este relativ stabilă mai multe luni dacă se păstrează la întuneric. Modul de lucru descris la 8.5 ţine seama automat de concentraţia exactă, care se include în calcul la 9.1.

6 APARATURĂ

Materiale curente de laborator şi

6.1 Baie de apă, prevăzută cu un rastel pentru eprubete, de capacitate suficientă, capabilă să asigure ca soluţia în toate eprubetele să atingă rapid o temperatură cuprinsă între 96 °C şi 98 °C şi să menţină această temperatură începând cu încălzirea iniţială şi până la sfârşitul perioadei de reacţie.

6.2 Eprubete, cu lungimea de la 150 mm până la 200 mm, diametrul de la 25 mm până la 35 mm şi grosimea peretelui de la 0,5 până la 1 mm. Aceste eprubete se păstrează numai pentru determinarea indicelui de permanganat.

Eprubetele se curăţă cu o soluţie acidă de permanganat, la cald. Modul de curăţare se verifică prin efectuarea de determinări martor până când valoarea este suficient de scăzută şi constantă.

Valoarea martor, V_0, nu trebuie să depăşească de regulă 0,1 ml.

6.3 Biurete, cu capacitatea de 10 ml, de preferinţă cu piston, gradate cu exactitate de aproximativ 0,02 ml conform prescripţiilor ISO 385-1.

6.4 Baloane gradate, cu capacitatea de 100 ml şi de 1000 ml.

6.5 Pipete, cu capacitatea de 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml şi 100 ml.

7 PRELEVARE ŞI PROBE

Imediat după recepţia probei în laborator, se adaugă 5 ml acid sulfuric (5.2) la litrul de probă, dacă proba de apă nu a fost conservată în momentul prelevării şi dacă trebuie sau nu să fie păstrată înainte de analiză.

Probele se analizează cât de repede posibil, cel mai târziu 2 zile după prelevare. Dacă timpul de păstrare depăşeşte 6 h, se păstrează la întuneric la o temperatură cuprinsă între 0 °C şi 5 °C.

Recipientele utilizate pentru conservare se agită astfel încât conţinutul lor să fie bine omogenizat înainte de a preleva proba de analizat.

8 MOD DE LUCRU

8.1 Se verifică dacă toate flacoanele şi eprubetele (6.2) utilizate în timpul analizei sunt perfect curate (a se vedea 6.2).

8.2 Probele care au un indice de permanganat mare se diluează astfel încât rezultatele pentru probele diluate să fie situate în domeniul de la 0,5 mg/l până la 10 mg/l.

8.3 Cu ajutorul unei pipete se transferă 25,0 ml ± 0,25 ml probă (sau probă diluată) într-o eprubetă. Se adaugă 5 ml ± 0,5 ml acid sulfuric (5.3) şi se amestecă prin agitare uşoară.

Se introduce eprubeta în baia de apă încălzită (6.1) timp de 10 min ± 2 min.

Se adaugă 5 ml ± 0,05 ml soluţie etalon de permanganat de potasiu (5.7) şi se începe cronometrarea.

După 10 min ± 15 s se adaugă 5 ml ± 0,05 ml soluţie etalon de oxalat de sodiu (5.5) şi se aşteaptă ca soluţia să se decoloreze. Soluţia caldă se titrează cu soluţie etalon de permanganat de potasiu (5.7) până când culoarea roz pal persistă aproximativ 30 s. Se notează volumul, V_1, al soluţiei de permanganat consumate.

8.4 În paralel cu determinarea se efectuează o verificare cu probă martor, utilizând acelaşi mod de lucru, dar se înlocuieşte proba de analizat cu 25 ml apă. Se notează volumul, V_0, al soluţiei de permanganat consumate.

Soluţia titrată pentru etalonarea soluţiei etalon de permanganat de potasiu (5.7) se păstrează conform 8.5.

8.5 La soluția titrată conservată în urma determinării probei martor (8.4) se adaugă 5,00 ml ± 0,05 ml soluție de oxalat de sodiu (5.5). Dacă este necesar, se reîncălzește soluția până la aproximativ 80 °C și se titrează cu permanganat de potasiu (5.7) până la apariția unei culori roz, care persistă aproximativ 30 s. Se notează volumul, V_2, al soluției de permanganat consumate.

NOTA 4 – Este o metodă practică bună ca soluțiile titrate să fie lăsate în eprubete până la următoarea determinare a indicelui de permanganat.

9 EXPRIMAREA REZULTATELOR

9.1 Mod de calcul

Indicele de permanganat, I_{Mn}, exprimat în miligrame de oxigen la litru, se calculează cu ajutorul relației:

$$I_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \cdot f \qquad \ldots(1)$$

în care

$V0$ volumul soluției de permanganat consumat pentru determinarea probei martor (8.4), în mililitri;

V_1 volumul soluției de permanganat consumat pentru determinarea probei de analizat (8.3), în mililitri;

V_2 volumul soluției de permanganat consumat pentru etalonare (8.5), în mililitri;

f factorul utilizat pentru recalcularea oxigenului și pentru a ține seama de volumul de probă utilizat, în mililitri; f se calculează astfel:

$$f = \frac{V_4 \cdot c(Na_2C_2O_4) \cdot M_O \cdot 1000}{1000 \cdot V_5}$$

în care:

V_4 volumul soluției de oxalat de sodiu (5.5) consumat pentru determinare conform 8.5 (în acest caz: 5), în mililitri;

$c(Na_2C_2O_4)$ concentrația cantității de materie a soluției etalon de oxalat de sodiu (5.5) (în acest caz: 5), în milimoli la litru;

1000 (numărător) este factorul utilizat pentru a calcula c(Na2C2O4) din mmol/l în mmol/ml, în mililitri la litru;

MO masa molară pentru recalcularea oxigenului (în acest caz: 16), în miligrame oxigen la milimol;

V_5 volumul probei utilizate (în acest caz: 25), în mililitri;

1000 (numitor) este factorul utilizat pentru recalcularea valorii măsurate la 1 litru volum de probă, în mililitrii la litru.

9.2 Fidelitate

9.2.1 Abatere standard interlaboratoare

Tabelul 1

Probă de apă	Indice de permanganat găsit	Abatere standard	Număr de grade de libertate
	mg/l	mg/l	
Apă de robinet[1)]	de la 1,28 până la 1,94	de la 0,06 până la 0,21	10
Resorcinol[2)] (1,0 mg/l)	de la 1,63 până la 2,04	de la 0,06 până la 0,20	10
Resorcinol[2)] (6,0 mg/l)	de la 9,32 până la 10,28	de la 0,07 până la 0,27	10
Diverse ape potabile şi brute[3)]	de la 0,23 până la 8,17	de la 0,05 până la 0,60	Diverse până la 10

1) Gama de rezultate obţinute pentru o apă de robinet de distribuţie, analizată în şase laboratoare. N.B. Datorită instabilităţii posibile a probei, gama indicilor găsiţi nu trebuie considerată ca indicatoare a erorii de justeţe interlaboratoare.

2) Gama de rezultate obţinute de şapte laboratoare pentru o soluţie de resorcinol preparată de fiecare laborator plecând de la o probă de resorcinol distribuit.

3) Gama de abateri standard pentru diverse ape brute şi potabile; date obţinute de cinci laboratoare.

9.2.2 Abatere standard globală

Tabelul 2

Probă de apă	Indice de permanganat găsit	Abatere standard	Număr de grade de libertate
	mg/l	mg/l	
Resorcinol[1)] (1,0 mg/l)	1,83	0,10	20
Resorcinol[1)] (6,0 mg/l)	9,95	0,12	23

1) Abatere standard globală obţinută de un singur laborator, pentru mai multe loturi.

10 RAPORT DE ANALIZĂ

Raportul de analiză trebuie să cuprindă următoarele indicaţii:

a) referire la acest standard internaţional;

b) identificarea exactă a probei;

c) toate pretratările, ca filtrarea sau sedimentarea, care pot influenţa rezultatul;

d) rezultatele cu două cifre semnificative, exprimate în miligrame la litru;

e) toate modificările modului de lucru precum şi toate incidentele susceptibile a avea o influenţă asupra rezultatelor.

Pagină albă

Membrii Comitetului Tehnic CT 52, *Calitatea apei*, care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	dl Aurel Varduca	
Secretar:	dna Mariana Stănciulescu	Institutul Naţional de Cercetare Dezvoltare pentru Protecţia Mediului Bucureşti
Reprezentant ASRO	dna Camelia Negrilă	
Membri:	dna Renata Scarlat	Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului Bucureşti
	dna Elena Mihăilă	Institutul Naţional de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială Bucureşti
	dl Adrian Corda	Centrul de Cercetări pentru Calitate şi Protecţia Mediului Bucureşti
	dna Aurora Berindei	Institutul de Sănătate Publică Bucureşti
	dna Maria Dracea	Institutul de Cercetări pentru Pedologie şi Agrochimie Bucureşti

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificării etc) sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr.modificării	Buletinul Standardizării Nr/An	Punctele modificate

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

STANDARD MOLDOVEAN

CALITATEA APEI

Determinarea pH-ului

Ediție oficială

Departamentul "Moldova-Standard"
Chișinău 16.02 08

ISC 13.060.40

DEPARTAMENTUL "MOLDOVA-STANDARD"
STANDARD MOLDOVEAN SM SR ISO 10523:2001
Indice de clasificare R31

CALITATEA APEI
Determinarea pH-ului

MOD SR ISO 10523:1997

WATER QUALITY
Determination of pH

QUALITÉ DE L'EAU
Détermination du pH

ADOPTARE	Adoptat prin hotărârea Departamentului "Moldova-Standard" nr. 987-ST din 27.09.2001 cu aplicare din 01.01.2002 Elaborat prima dată
CORESPONDENŢĂ	Prezentul standard este modificat faţă de Standardul român SR ISO 10523:1997 "Calitatea apei. Determinarea pH-ului" This standard is modified to the Romanian Standard SR ISO 10523:1997 "Water quality. Determination of pH" La présente norme est modifié la Norme romaine SR ISO 10523:1997 "Qualité de l'eau. Détermination du pH"
DESCRIPTORI	Apă, calitate, proprietăţi fizico-chimice, încercare, determinare, pH, date de referinţă

Departamentul "Moldova-Standard", str. E. Coca nr.28, MD-2039, Chişinău, Republica Moldova, tel.74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2001

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Departamentului "Moldova-Standard".

PREAMBUL NAȚIONAL

Standardul preluat SR ISO 10523:1997 face parte integrantă din prezentul standard.

Pentru standardul internațional ISO 5667-3:1994 "Calitatea apei. Prelevare. Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor", la care se face referință în textul standardului preluat, nu există standard moldovean, subiectul fiind tratat în prezentul standard prin anexele NA, NB şi NC.

Prezentul standard stabileşte metoda de determinare a pH-ului în ape potabile, ape uzate şi ape de conductivitate scăzută (apă de ploaie, apă de condens), ape din instalațiile de cazane, inclusiv modul de prelevare şi conservare a probelor de apă.

În prezentul standard se aplică definiții stabilite conform SR ISO 6107-2:1997 "CALITATEA APEI. Vocabular. Partea 2", şi SR ISO 3534:1996 "STATISTICA. Vocabular şi simboluri" declarate naționale prin hotărârile nr. 155-ST din 20.12.2000 şi nr. 777-ST din 27.07.2000.

Standardul conține următoarele anexe naționale:

Anexa NA (normativă) – Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare

Anexa NB (normativă) – Ghid general pentru tehnicile de prelevare

Anexa NC (informativă) – Caracteristici recomandate pentru materiale de prelevare automată, care prezintă preluarea capitolelor 3, 4, 5, 6, 7, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.11, 8.12, 8.13, 9.1, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.8.1, 9.8.2, 9.8.3, 9.9, 10, 11.1, 11.2, 12.1.1, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 din standardul român SR ISO 5667-1:1998 "Calitatea apei. Prelevare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare" şi capitolelor 1, 3, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 6.1, 6.2.1, 6.3.1, 6.3.2.1, 6.3.2.2, 6.3.2.4, 6.3.2.5, 6.3.3, 7 şi anexei A din standardul român SR ISO 5667-2:1998 "Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare".

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Качество воды. Определение pH

ICS 13.060.40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR ISO 10523

Septembrie 1997
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea pH-ului

IDT ISO 10523:1994

Water quality - Determination of pH

Qualité de l'eau - Détermination du pH

APROBARE

Aprobat de Directorul General al IRS la 24 decembrie 1996

Înlocuieşte STAS 6325-75

CORESPONDENŢĂ

Prezentul standard este identic cu Standardul Internaţional ISO 10523:1994, Calitatea apei - Determinarea pH-ului

This standard is identical with the International Standard ISO 10523:1994, Water quality - Determination of pH

La présente norme est identique à la Norme internationale ISO 10523:1994, Qualité de l'eau - Détermination du pH

DESCRIPTORI TIT

Apă, calitate, proprietate fizico-chimică, încercare, determinare, pH, date de referinţă

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS), str. Jean Louis Calderon 13, 70201, Bucureşti 2 România, TP (401) 2107401; (401) 2113296, TF (401) 2100833

©IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

PREAMBUL NAȚIONAL

Acest standard reprezintă traducerea versiunii franceze a ISO 10523:1994. Calitatea apei - Determir pH-ului, și se referă la determinarea pH-ului din apele potabile, uzate și de conductivitate scăzută pri metodă electrochimică.

Versiunea în limba română a ISO 10523:1994, Qualité de l'eau - Détermination du pH, a fost recunoscu ISO ca având aceeași valabilitate cu versiunea oficială.

Prezentul standard pune la dispoziția specialiștilor un instrument de lucru unitar, pentru un domeniu ma și înlocuiește STAS 6325-75, Apă potabilă. Determinarea pH-ului. STAS 6325-75 are ca domeniu de apl apa potabilă și conține două metode de determinare a pH-ului: metoda electrochimică și metoda colorime Pentru etapa de calibrare STAS 6325-75 face trimitere la STAS 8619-70 care a fost revizuit în 19 cuprinde trei părți: STAS 8619/1-90, STAS 8619/2-90 și STAS 8619/3-90. ISO 10523:1994 are un don de aplicare mult mai larg: ape potabile, ape uzate și ape de conductivitate scăzută (ape de ploaie, ap condens, ape din instalațiile de cazane). Acest standard are avantajul că menționează principalele elen pentru realizarea calibrării (compoziția soluțiilor etalon primare de pH, valorile pantelor funcție de temper etc.) astfel încât el poate fi utilizat fără trimitere la standardele din domeniul metrologic.

Pentru Standardul Internațional la care se face referire în text există următorul standard român:

ISO 5667-3:1994 Calitatea apei - Prelevare - Partea 3: Ghid pentru păstrarea și manipularea probelor.	IDT	SR ISO 5667-3*) Calitatea apei - Prelevare - Partea 3: Ghid pentru păstrarea și manipularea prob

STAS 325-75 care este înlocuit de SR ISO 10523 a fost elaborat inițial în 1975.

Pentru prelevarea probelor de apă potabilă și ape uzate există și:
- SR 2852:1994 Apă potabilă - Prelevarea, conservarea, transportul, păstrarea și identificarea probelor;
- SR ISO 5667-10:1994 Calitatea apei - Prelevare - Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate.

Pentru determinarea pH-ului apelor din instalațiile de cazane există STAS 11197-79 Apă și abur din insta de cazane. Determinarea activității ionilor de hidrogen în ape cu conductivitate electrică scăzută.

Cuvintele, standard internațional, din textul prezentului standard trebuie citite "standard român".

*) În curs de elaborare

Versiunea română

Calitatea apei - Determinarea pH-ului

PREAMBUL

ISO (Organizaţia Internaţională de Standardizare) este o federaţie mondială de organisme naţionale de standardizare (comitete membre ISO). Elaborarea standardelor internaţionale este în general încredinţată comitetelor tehnice ISO. Fiecare comitet membru interesat într-o tematică pentru care a fost creat comitetul tehnic are dreptul de a face parte din acel comitet.
Organizaţiile internaţionale, guvernamentale şi neguvernamentale, care întreţin legături cu ISO, participă de asemenea la lucrări. ISO colaborează strâns cu Comisia Electrotehnică Internaţională (CEI) în ceea ce priveşte standardizarea din domeniul electrotehnicii.

Proiectele de standarde internaţionale adoptate de comitetele tehnice sunt supuse votului comitetelor membre. Publicarea lor ca standarde internaţionale implică aprobarea a minimum 75% din comitetele tehnice care au votat.

Standardul Internaţionale ISO 10523 a fost elaborat de către Comitetul Tehnic ISO/TC 147, *Calitatea apei*, subcomitetul SC 2, Metode fizice, chimice şi biochimice.

Anexele A, B, C, D, E ale prezentului Standard Internaţional sunt date numai cu titlu informativ.

INTRODUCERE

Măsurarea pH-ului este de mare importanţă pentru numeroase tipuri de probe. Un pH mic sau mare este toxic pentru organismele acvatice. Acesta este parametrul cel mai important pentru evaluarea proprietăţilor corozive ale unui mediu acvatic. Este în egală măsură important pentru buna desfăşurare a procedeelor de tratare a apelor (de exemplu, floculareа şi dezinfecţia cu clor), pentru evaluarea conţinutului de plumb al apelor potabile şi pentru tratamentul biologic al apelor uzate şi al deşeurilor.

Sunt utilizate diferite metode de determinare, începând de la metode simple care utilizează hârtii indicatoare până la metode sofisticate de măsurare a pH-ului. Determinarea pH-ului se efetuează în mod principal prin două tipuri de metode, colorimetrică şi electrometrică (a se vedea [1] şi [2] în anexa E).

Metodele colorimetrice pun în evidenţă o întreagă gamă de culori corespunzând diferitelor valori de pH. Exactitatea lor este limitată şi nu sunt satisfăcătoare decât pentru o utilizare pe teren.

Metoda electrochimică se bazează pe măsurarea forţei electromotoare a unei celule electrochimice care este alcătuită din probă, un electrod de sticlă şi un electrod de referinţă.
Se poate obţine o abatere standard de $\Delta pH = 0,05$ sau mai mică. Atunci când proba are o tărie ionică mică în ioni dizolvaţi (conductivitate electrolitică inferioară valorii de 5 mS/m), se utilizează metode de analiză specifice şi procedee speciale (a se vedea 7.3).

1 DOMENIU DE APLICARE

1.1 Domeniu de aplicare

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

1.2 Interferenţe

Tempertura, anumite gaze şi substanţe organice interferă la măsurarea pH-ului. Materiile în suspensie din probe pot conduce la erori semnificative de măsurare (efectul de suspensie). Este convenabil să se aştepte sedimentarea şi să nu se introducă electrozii decât în proba limpede de apă. O variantă este folosirea ultrafiltrării. Măsurările efectuate pe ape uzate şi pe anumite ape de suprafaţă presupun în mod particular riscuri ridicate de murdărire a electrozilor sau de contaminare a membranelor cu ulei, grăsime sau cu alţi poluanţi

În ceeea ce priveşte electrozii de referinţă, este posibil să se înlăture aceste neajunsuri (a se vedea 5.4, 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 şi electrodul de referinţă o punte de electroliţi inerţi, de exemplu, $c(KNO_3) = 1$ mol/l.

Se curăţă periodic electrozii (a se vedea 9.2).

2 REFERINŢE NORMATIVE

Următorul standard conţine dispoziţii care, ca urmare a referinţei care se face, constituie dispoziţii valabile pentru prezentul Standard Internaţional. În momentul publicării, ediţia indicată era în vigoare. Orice standard este supus revizuirii şi părţile participante la acordurile bazate pe prezentul Standard internaţional sunt invitate să caute posibilitatea aplicării ediţiei cele mai recente a standardului indicat aici. Membrii CEI şi ISO sunt în posesia catalogului de Standarde Internaţionale în vigoare la un moment dat.

ISO 5667-3:[2], Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.

3 DEFINIŢIE

Pentru necesităţile prezentului Standard Internaţional se aplică definiţia următoare:

3.1 pH: Logaritmul zecimal negativ al activităţii ionilor de hidrogen, exprimat în moli pe litru. Datorită interacţiunilor ionice, activitatea ionilor de hidrogen este sensibil inferioară concentraţiei lor.

Scara de referinţă a pH-urilor este constituită dintr-o serie de soluţii etalon de referinţă (a se vedea anexa B)

4 REACTIVI

4.1 Apă lipsită de dioxid de carbon

Se pregăteşte apa pornind de la apă distilată sau deionizată prin fierbere sau stabilizare cu ajutorul azotului. Apa este utilizată pentru diluarea soluţiilor tampon pentru etalonarea dublă (a se vedea 9.1).

---

[2] În curs de publicare (Revizuire a ISO 5667-3:1985).

4.2 Soluţii tampon etalon

Se utilizează soluţiile B, C, D, F şi I indicate în anexa B sau soluţiile tampon primare disponibile în com nepoluate prin proliferarea microorganismelor. Dacă soluţiile nu sunt sterilizate, ele rămân stabile aproxim 6 săptămâni. Dioxidul de carbon din atmosferă afectează soluţiile tampon al căror pH depăşeşte valoarea

Soluţiile tampon cu concentraţie ionică superioară soluţiilor tampon din anexa B nu convin măsurărilor din cu concetraţie mică în săruri (a se vedea [9] în anexa E).

NOTE

1 - Nu se folosesc soluţiile tampon din comerţ care conţin drept conservant săruri de mercur.

2 - Pentru celelalte soluţii tampon, a se vedea [6], [10] şi [11] în anexa E.

4.3 Electrolit de referinţă

Soluţie pentru umplerea electrodului de referinţă conform recomandărilor fabricantului, de exemplu, soluţie clorură de potasiu.

I: $c(KCl) = 3,5$ mol/l [$\rho(KCl) = 261$ g/l]

II: $c(KCl) = 3,0$ mol/l [$\rho(KCl) = 224$ g/l]

III: $c(KCl0 = 1,0$ mol/l [$\rho(KCl) = 74,6$ g/l]

Se dizolvă masa de clorură de potasiu specificată, în apă şi se diluează la 1 litru. Dacă se recomandă satura cu clorură de argint, se adaugă câţiva mililitri soluţie de azotat de argint [$c(AgNO_3) \approx 1$ mol/l].

5 APARATURĂ

5.1 Recipient de prelevare, recipient cu fundul plat, de cel puţin 500 ml, de sticlă slab alcalină, de exem de sticlă borosilicatică. Recipientele de material plastic trebuie să fie impermeabile la gaze.

5.2 Termometru, cu scară cu valoarea diviziunii de 0,5°C.

5.3 pH-metru, cu impedanţa de intrare superioară valorii de 10^{12} Ω, cu dispozitiv de compensar temperaturii şi de corecţie a curbei în milivolţi la unitatea de pH. pH-metrul trebuie să aibă o exactitate de 0, unităţi sau superioară.

5.4 Electrod de sticlă şi electrod de referinţă

Sistemul de măsurare cu electrod de sticlă trebuie să aibă o tensiune nulă la pH cuprins între 6,5 şi 7,5 atu când se utilizează un electrod de referinţă asemănător cu cel din interiorul membranei de sticlă (sistem electrozi simetrici) (a se vedea [12] şi [13] în anexa E).

Rezistenţa membranei electrodului de sticlă trebuie să fie $R_m < 10^9$ Ω.

Celula poate fi în egală măsură un electod combinat disponibil în comerţ (lanţ de măsură monobară).

NOTE

3 - Electrozii de calomel conţin mercur şi săruri de mercur. În caz de spargere conţinutul toxic pătrunde în mediu. Pentru apele pota şi apele din bazine de înot, se va utiliza un electrod de referinţă argint/clorură de argint. Pentru a preveni obturarea diafragmei cu clor

de argint, se recomandă un electrolit de referință de c(KCl) = 1,0 mol/l

4 - Se recomandă electrozii de referință cu un debit de 0,1 ml până la 2 ml pe zi. Orice electrod nou trebuie să fie testat înainte de folosire, apoi la intervale regulate (a se vedea 9.1). 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.

5 - Pentru electrodul de sticlă, în cazul apei cu conductivitate slabă, a se vedea 7.3.1.

6 - Pentru metodele de încercări ale elementelor electronice și ale electrozilor, a se vedea [8] în anexa E.

6 PRELEVARE ȘI PROBE

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 (a se vedea ISO 5667-3). 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 a-l 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.

7 MOD DE LUCRU

7.1 Pregătire

Se măsoară temperatura soluțiilor tampon (a se vedea [14] în anexa E). Se reglează controlul temperaturii la pH-metru. Conform cu instrucțiunile fabricantului se consideră punctul de isopotențial. Dacă este posibil soluțiile tampon și soluțiile ar trebui să fie la aceeași temperatură.

7.2 Etalonare și măsurări directe

Se măsoară temperatura probei (a se vedea [14] în anexa E) 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 (a se vedea 4.2). Se agită ușor soluția în jurul electrodului și se lasă în repaus (citirea se face în lipsa agitării). Se reglează punctul zero al instrumentului la pH-ul soluției tampon D. Exactitatea punctului zero trebuie să fie de $\Delta pH \leq 0,5$ (a se vedea capitolul 5). În caz contrar, unul dintre electrozi este defect. Se spală cu apă și se imersează în soluția tampon C sau F (a se vedea 4.2). 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 A.1).

Se repetă cele două 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.

7.3 Măsurarea 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 ape de ploaie.

7.3.1 Material

Se ia un electrod de sticlă de uz curent dotat cu o membrană de sticlă puţin solubilă în apă, adică un electrod de alcalinitate ridicată. Aceşti electrozi sunt recomandaţi pentru toate măsurările în apă. Este absolut necesar să se ia un electrod de referinţă cu legătură masă-manşon şi un electrolit de referinţă c(KCl) = 1 mol/l. Trebuie evitată influenţa clorurii de potasiu asupra electrozilor de sticlă agitând uşor soluţia. Pentru a evita influenţele datorate aerului ambiant, se utilizează un curent de aer care traversează celula de măsurare. În scopul eliminării influenţelor electrostatice, proba trebuie să fie protejată prin intermediul unei celule Faraday şi legată la masă printr-un electrod metalic în probă.

7.3.2 Etalonare

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

8 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 menţionat. Dacă este necesar se exprimă pH-ul la altă temperatură decât aceea la care se măsoară, cu ajutorul figurii 1 şi efectuând următorul calcul:

$$pH_{25} = pH_{tm} + \Delta pH_{tm}$$

în care

pH_{25} este pH-ul la 25°C;
pH_{tm} este pH-ul la temperatura măsurată;

ΔpH_{tm} este abaterea pH-ului faţă de temperatura de 25°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

9 CONTROL EXACTITATE ŞI ÎNTREŢINERE MATERIAL

9.1 Control material

Se efectuează următoarea verificare pentru a detecta eventualele deficienţe ale electrozilor de referinţă şi de sticlă. Această verificare se efectuează în cazul electrozilor noi, a celor care nu au fost utilizaţi de două săptămâni sau mai mult şi a celor utilizaţi în mod regulat la intervale de 1 sau 2 săptămâni.

Se etalonează electrozii cu ajutorul uneia dintre soluţiile etalon primare din tabelul B.1. Această valoare este pH(S). Se diluează apoi acest tampon cu apă lipsită de CO_2 pentru a dubla volumul său. Abaterea observată ΔpH care depăşeşte efectul de diluţie $\Delta pH_{1/2}$ indicat în tabelul B.1, constituie eroarea de joncţiune lichidă ΔpH_j (dublă calibrare):

$$\Delta pH_j = \Delta pH - \Delta pH_{1/2}$$

în care

$\Delta pH_{1/2}$ este pH-ul soluţiei etalon diluate.

Se agită uşor soluţia şi în timpul agitării se notează noul pH stabilizat. Decalajul ΔpH_s datorat agitaţiei soluţiei

este calculat după cum urmează:

$$\Delta pH_s = pH_s - pH(S) - \Delta pH_j$$

în care

pH(S) este pH-ul soluţiei etalon primare.

Dacă semnalul variază, se estimează abaterea ΔpH_n, între valorile maxime şi minime. Se utilizează lista din tabelul 1 pentru evaluarea performanţelor electrodului.

Tabelul 1

Caracteristici ale perforanţelor	Bune	Acceptabile
Eroare joncţiune lichidă ΔpH_j	≤0,03	≤0,05
Abatere datorată agitării ΔpH_s	≤0,005	≤0,02
Zgomot ΔpH_n	≤0,005	≤0,02

9.2 Întreţinere electrozi

La sfârşitul unei lungi serii de măsurări, este necesară curăţarea sistemului de electrozi (celula de măsurare) atunci când pH-ul unei soluţii etalon cere o perioadă de stabilizare mai lungă. Se curăţă regulat electrozii (în fiecare zi sau în fiecare săptămână) ştergându-i cu grijă cu ajutorul celulozei sau dacă probele conţin impurităţi organice se utilizează etanol (70%), acetonă sau o soluţie caldă de detergent. Carbonatul de calciu poate fi eliminat cu acid clorhidric diluat. Nu se utilizează solvenţi organici decât pentru scurt timp, datorită faptului că ei au tendinţa să diminueze sensibilitatea electrozilor de sticlă suprimând stratul de apă filtrat de membrana de sticlă. Dacă sunt utilizaţi solvenţi 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 priveşte păstrarea şi întreţinerea. Electrozii de referinţă şi electrozii combinaţi trebuie să fie păstraţi în aceleaşi soluţii utilizate ca electrolit de referinţă. Electrozii de sticlă vor fi păstraţi în apă.

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

10 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.

11 ABATERE STANDARD

Abaterea standard a repetabilităţii obţinute pentru 10 măsurări identice efectuate cu apă potabilă, în două laboratoare este $\Delta pH = 0,01$.

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

O verificare comună a două laboratoare, efectuat pe probe tip cu conductivitate scăzută (C) arată că se poate

obţine o abatere standard de $\Delta pH = 0,2$.

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

12 BULETIN DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conţină următoarele informaţii:

a) referire la prezentul Standard Internaţional;

b) identificarea precisă a probei, regiunea de origine, ora prelevării, procedura de prelevare, timpul scurs î prelevare şi măsurări;

c) exprimarea rezultatelor, conform capitolului 10;

d) orice abatere referitoare la prezenta metodă şi descrierea împrejurărilor susceptibile de a influenţa rezulta

e) în plus, pentru apa de ploaie, durata prelevării.

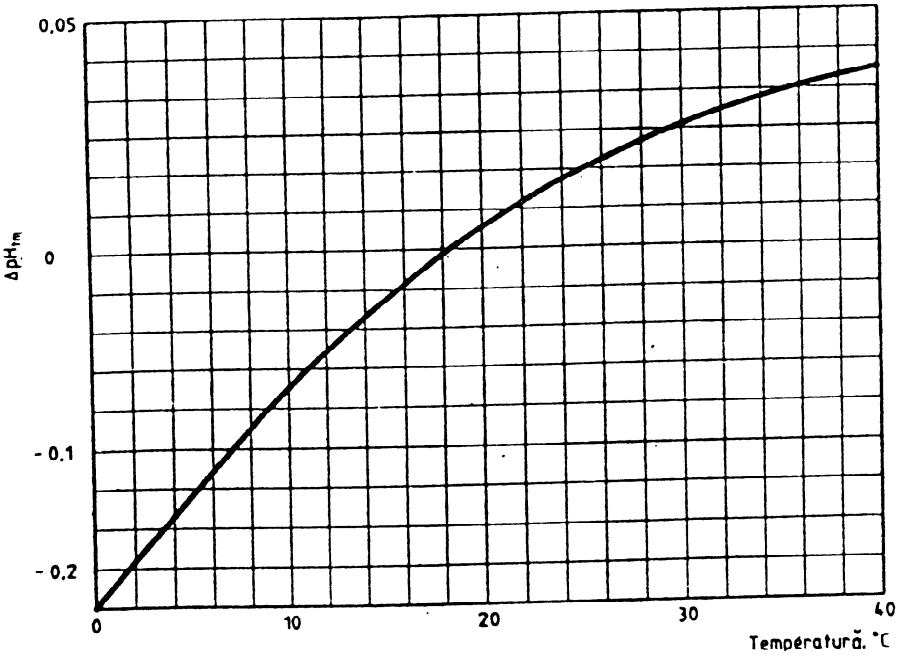


Figura 1 - Corecţia de temperatură

ANEXA A
(Informativă)

CALCUL pH

pH-ul probei se calculează în felul următor:

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

în care

pH(S)	este valoarea pH-ului soluţiei tampon etalon;
U[S]	este tensiunea celulei electrodului de sticlă în contact cu soluţia tampon etalon;
U	este tensiunea aceleeaşi celule în contact cu proba;
F	este constanta lui Faraday, în coulombi pe mol ($F = 9,648 \times 10^4$ C/mol);
R	este constanta gazelor, în jouli pe mol kelvin [R = 8,314 J/(mol K)];
T	este temperatura probei, în kelvini;
$F/\log_{10}RT$	este panta unui electrod ideal şi depinde de temperatură (a se vedea tabelul A.1).

Tensiunea, U, este suma numărului de potenţiale înţelegând şi pe acelea ale electrozilor de sticlă şi de referinţă potenţialul de joncţiune lichidă şi potenţialul de asimetrie şi depinde de temperatură. Din acest motiv, proba şi soluţia tampon etalon vor fi de preferinţă la aceeaşi temperatură.

Potenţialul de joncţiune depinde de conţinutul ionic al probei şi de electrodul de referinţă.

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

Variaţia pantei în funcţie de temperatură

Tabelul A.1

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	62,13	61... 62,5
50	64,12	63... 64,5

ANEXA B
(Informativă)

SOLUȚII ETALON PRIMARE DE pH DE REFERINȚĂ

Valorile de pH(S) pentru soluțiile etalon primare de pH (a se vedea [6] în anexa E)

Tabelul B.1

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
$\Delta pH_{1/2}$	+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 (a se vedea referința [15] în anexa E).
2) Această soluție este denumită "soluția etalon de pH valoare de referință" (a se vedea referința [11] în anexa E).

Soluțiile etalon primare de referință se prepară utilizând întotdeauna apă lipsită de dioxid de carbon (4.3). Metodele următoare se utilizează pentru soluțiile B, C, D, F și I.

Soluția B: Tartrat acid de potasiu
$b(KHC_4H_4O_3) = 0,214$ mol/kg.

Se dizolvă 30 g tartrat acid de potasiu în aproximativ 1 litru apă într-un balon cotat și se agită timp de 20 min la 25°C ± 1°C. Se lasă în repaus și se decantează soluția limpede. Se aruncă soluția atunci când se dezvoltă cristale.

Soluția C: Ftalat acid de potasiu
$b[C_6H_4(COOH)(COOK)] = 0,05$ 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 cotat.

Soluția D: Fosfat disodic, $b(Na_2HPO_4) = 0,025$ mol/kg **și fosfat monopotasic,**
$b(KH_2PO_4) = 0,025$ mol/kg

Se usucă sărurile anhidre la 120°C timp de 2 h. Se dizolvă 4,45 g fosfat disodic dihidrat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) (sau 3,55 g Na_2HPO_4) și se completează cu apă într-un balon cotat. Sărurile anhidre sunt uscate la 120°C

Soluţia F: Borax
$b(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,01$ mol/kg

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

Soluţia I: Carbonat de sodiu, $b(Na_2CO_3) = 0,025$ mol/kg şi **carbonat acid de sodiu**, $b(NaHCO_3) = 0,025$ mol/kg.

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

ANEXA C
(Informativă)

SOLUŢII ETALON TAMPON CU CAPACITATE REDUSĂ

$c(H_2SO_4) = 0,05$ mmol/l
Această soluţie are un pH de 4,005 pe intervalul de temperatură 0°C... 30°C.
$c(NaHCO_3) = 0,05$ mmol/l, stabilă faţă de aer [$p(CO_2) = 316$ mbar]

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

Se aerează soluţia tampon cu ajutorul unei pompe de ventilaţie de acvariu pentru a obţine presiunea parţială a CO_2 adecvată.

ANEX
(Informa

APĂ DE PLOAIE SINTETICĂ

Apă de ploaie sintetică obţinută amestecând eşantioane de soluţie mamă în apă (vezi [16] în anexa E)

Tabelul

Ractiv	Soluţie mamă		Probă de control ml soluţie mamă în 5 l apă	
	Concentraţia în masă mg/l	Concentraţia cantităţii de substanţă mmol/l	Proba 1	Proba 2
H_2SO_4	—	50,0	2,500	7,500
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	920	6,26	0,30	0,10
$NaNO_3$	2458	28,9	1,00	2,00
NH_4Cl	1497	28,0	1,500	0
KNO_3	650	6,43	1,00	2,00
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1026	4,16	1,00	2,00
$(NH_4)_2SO_4$	9170	64,4	0	12,0
HNO_3	—	100,0	0,050	5,000
HCl	—	50,0	0	2,500
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

BIBLIOGRAFIE

[1] BATES, R.G. Determination of pH, [Determinarea pH-ului], J. Wiley & Sons, New York (1973).

[2] GALSTER, H. pH - Measurement, VV [Măsurarea pH-ului], VCH - Verlag, Weinheim (1991).

[3] DIN 38404 Part 5: 1984, German standard methods for examination of water, waste water and sludge; physical and psysical-chemical parameters (group C); determination of pH-value(C5). [Metode standardizate germane pentru examinarea apei, a apei uzate și a nămolului; parametrii fizici și fizico-chimici (grupa C); determinara valorii pH-ului(C5)].

[4] DIN 19260:1971, pH-measurement; definition of general terms. [pH-metrie; definiție și termeni generali].

[5] DIN 19261:1971, pH-measurement; terms and definitions for methods of measurement using galvanic cells. [pH-metrie; termeni și definiții pentru metodele de măsurare utilizând celule galvanice].

[6] DIN 19266:1979, pH-measurement; standard buffer solutions. [pH-metrie; soluții tampon standard]

[7] IEC 746-1:1982, Expression of performnce of electrochemical analyzers. Part 1: General [Exprimarea performanței analizorilor electrochimici. Partea 1: Generalități].

[8] IEC 746-2:1982, Expression of performance of electrochemical analyzers. Part 2: pH value. [Exprimarea performanței analizorilor electrochimici. Partea 2: Valoarea pH-ului].

[9] DAVISON, W.M., COVINGTON, A.K et WHALLEY, P.D. Conventional residual liquid junction potentials in dilute solutions. [Potențiale de joncțiune lichidă convențional reziduale în soluții diluate], Anal. Chim Acta 223 (1989), pp. 441-447.

[10] CONVINGTON, A.K. WHALLEY, P.D et DAVISON, W. Recommendations for the determination of pH in low ionic strength fresh waters, (IUPAC) [Recomandări pentru determinarea pH-ului în ape proaspete de tărie ionică redusă]. Pure Appl. Chem. 57 (1985), pp. 877-886.

[11] COVINGTON, A.K., BATES, R.G. et DURST, R.A. Definition of pH scales standard reference values, measurement of pH and related terminology. [Deifiniția valorilor standard de referință ale scărilor de pH, măsurarea pH-ului și terminologia adecvată], Pure & Appl. Chem. Vol. 57 (1985), pp. 531-542.

[12] DIN 19263:1989, Glass electrodes for pH-measurement. [Electrozi de sticlă pentru măsurarea pH-ului]

[13] DIN 19264:1985, pH-measurement; reference electrodes. [pH-metrie; electrozi de referință].

[14] DIN 38404 Part 4: 1976, German standard methods for analysing waters, waste water and sludge; physical and psysical-chemical parameter (Group C); determination of temperature (C4). [Metode standardizate germane pentru analiza apei, apei uzate și nămolului].

[15] BAUCKE, F.G.K. Low Temperature Limit of NBS(DIN) pH Standard Buffer Solution Potassium Tetroxalat, [Limitele temperaturilor joase ale NBS(DIN). Soluții etalon standard de tetraoxalat de potasiu]. Electrochim. Acta 24 (1979), pp. 95-97.

[16] VDI-Richtline 3870 Blatt 10 Entwurf Mai 1988: Messen des pH-Werts in Regenwasser. [Determinarea substanțelor conținute de apa de ploaie] VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf.

Sfârșitul versiunii române

Membrii Comitetului Tehnic 52, **Calitatea apei**, care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte	d-na Victoria Mărculescu	
Secretar	d-na Mariana Stănculescu	Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului
Reprezentant IRS	d-l dr. Ion Ilie Dragotă	
Membri	d-na dr. Angela Ionescu	Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	d-na Renata Scarlat	Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului
	d-l Iulian Preda	Centrul de Cercetări pentru Calitate şi Protecţia Mediului
	d-l Dan Constantinescu	Regia Atonomă Apele Române
	d-na Doina Ionescu	Centrul de Cercetări pentru Protecţie şi Igiena Muncii
	d-na Maria Brădăţeanu	Centrul Medical şi de Servicii de Sănătate şi Conducere - Iaşi

Anteproiectul standardului a fost elaborat de d-na Mihaela Babău

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizator standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tuturo modificărilor.
Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificările etc.) sunt publicat în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Nr. modificării	Buletinul Standardizării Nr / an	Punctele modificate

LEI 144

Anexa NA
(normativă)

GHID GENERAL PENTRU STABILIREA PROGRAMELOR DE PRELEVARE

NA.1 OBIECT ŞI DOMENIU DE APLICARE

Prezenta anexă expune principiile generale care se aplică în timpul stabilirii programelor de prelevare în vederea controlului calităţii şi identificării surselor de poluare a apei.

Secţiunea unu: DEFINIREA OBIECTIVELOR

NA.2 INTRODUCERE

Obiectul acestei părţi este de a inventaria factorii cei mai importanţi care să poată fi luaţi în considerare pentru stabilirea programelor de prelevare care se referă la ape. Părţile următoare conţin informaţii mai complete. Probele sunt prelevate în special pentru determinarea parametrilor fizici şi chimici.

Când trebuie caracterizată o apă este, în general, neeconomic, chiar imposibil, să se examineze în întregime şi este, deci, necesară prelevarea unor probe reprezentative. Probele prelevate trebuie să fie cât mai reprezentative pentru ansamblul de caracterizat şi trebuie luate toate precauţiile posibile pentru a nu suferi nici o modificare între momentul prelevării şi cel al analizei. Prelevarea din sisteme multifază, cum ar fi apele care conţin materii în suspensie sau lichide nemiscibile, poate prezenta probleme specifice.

Este foarte important ca înainte de a începe programul de prelevare să se definească obiectivele, deoarece ele constituie principalii factori care trebuie luaţi în considerare pentru a determina poziţia punctelor de prelevare, frecvenţa, durata şi modalităţile de prelevare, tratarea probelor şi cerinţele analitice. Nivelul de detaliere şi exactitatea dorită se iau în considerare ca şi modul de exprimare şi prezentare a rezultatelor, de exemplu: concentraţii sau încărcări, valori maxime şi minime, medii

aritmetice, valori mediane etc. În plus, trebuie să se întocmească o listă cu parametrii urmăriți şi să se consulte metodele de analiză corespunzătoare, deoarece acestea furnizează de obicei indicații referitoare la precauțiile ce trebuie respectate în timpul prelevării şi manipulării ulterioare. (Indicații generale asupra acestor ultime aspecte sunt furnizate în părțile 2 şi 3 ale prezentei anexe).

De multe ori este nevoie să se realizeze un prim program de prelevare şi analize înaintea definirii finale a obiectivelor. Este, de asemenea, important să se țină seama de datele furnizate de programele anterioare, relativ la situații identice sau similare şi toate informațiile referitoare la condițiile locale. Contează, de asemenea, mult experiența persoanelor implicate. Timpul şi fondurile alocate la stabilirea unui program de prelevare sunt în general bune investiții, deoarece asigură că informațiile cerute vor fi obținute într-o manieră eficace şi economică.

Se disting următoarele trei obiective principale (pentru detaliu, a se vedea capitolul NA.14):

a) controlul calității, de uz intern, în scopul stabilirii proceselor de corecție necesare pe termen scurt;

b) caracterizarea parametrilor de calitate destinați să indice calitatea, de exemplu, ca element al unui program de cercetare, pentru un control, sau pentru a pune în evidență variațiile calității pe termen lung;

c) identificarea surselor de poluare.

Obiectivul programului poate trece de la o caracterizare a calității la un control al calității sau invers. De exemplu, un program pe termen lung pentru măsurarea nitriților poate deveni un program de calitate pe termen scurt, necesitând o frecvență de prelevare mărită în cazul în care concentrația nitratului este apropiată de o valoare critică.

NA.3 CERINȚE

Fără a pretinde stabilirea unei liste a tuturor motivelor specifice care fac necesare programele de prelevare şi de analiză, ele se pot grupa după cum urmează.

NA.3.1 Cerințe principale

Fixarea ordinului de mărime a valorilor, concentrației sau încărcării parametrilor specifici în puncte determinate, (de exemplu, la suprafața apei sau în profunzime).

NA.3.2 Cerinţe particulare

Stabilirea detaliată a domeniului de concentraţie sau încărcare al parametrilor fizico-chimici, pentru tot sau o parte a cursului apei, sau a unei întinderi de apă. Aceasta, firesc, va fi legată de un studiu asupra variaţiilor în funcţie de timp, debit, de condiţiile de funcţionare ale unei instalaţii, de condiţiile de climă etc.

Aceste cerinţe se pot subdiviza în funcţie de particularităţile obiective după cum urmează:

a) Determinarea posibilităţilor de întrebuinţare a unei ape pentru o folosinţă dată şi, dacă este nevoie, stabilirea metodelor de tratare sau control necesare (de exemplu, examinarea unei ape de foraj destinată răcirii, la alimentarea cazanelor sau la un procedeu de fabricaţie sau examinarea unei ape de sursă naturală în vederea posibilei utilizări ca apă de băut).

b) Studiul efectelor evacuării canalelor de scurgere, inclusiv a evacuărilor accidentale asupra unei ape receptoare. În afara unei contribuţii la poluare, aceste evacuări pot produce efecte ca precipitare chimică sau concentrarea unui gaz.

c) Evaluarea performanţelor şi controlul instalaţiilor de tratare a apelor, a apelor de canal, efluenţilor industriali (de exemplu, estimarea variaţiilor şi schimbărilor pe termen lung a încărcării care intră în staţia de tratare; determinarea eficacităţii fiecărei trepte de tratare; punerea în evidenţă a calităţii unei ape tratate; controlul concentraţiei substanţelor după tratare, inclusiv acelea care pot prezenta un risc pentru sănătate; controlul substanţelor care pot deteriora instalaţia sau echipamentul).

d) Studiul efectelor curenţilor de apă dulce şi a curenţilor de apă sărată într-un estuar, astfel încât să se obţină informaţii asupra modului în care se realizează amestecul, asupra stratificării ca şi asupra variaţiilor în funcţie de curenţii mareelor ascendenţi şi descendenţi.

e) Identificarea şi determinarea produselor rezultate din instalaţiile industriale. Această informaţie este necesară când trebuie să se facă un bilanţ al pierderilor unui produs într-o uzină şi când trebuie să se determine cantităţile evacuate într-un efluent.

f) Determinarea calităţii apei de cazan, unui condensat şi a altor ape de recirculare. Aceasta permite stabilirea posibilităţii de utilizare a apei într-un anumit scop.

g) Controlul funcţionării sistemelor de răcire industrială. Aceasta permite optimizarea utilizării apei, diminuând problemele de încrustare şi coroziune.

h) Studiul efectelor poluanților atmosferici asupra calității apei de ploaie. Acesta furnizează informații utile privind calitatea aerului şi poate da indicii referitoare la apariția unor probleme, cum ar fi la contactele electrice neprotejate.

j) Estimarea efectelor contribuțiilor solului asupra calității apei. Aceste efecte se pot datora materialelor prezente în mod natural în sol sau contaminării cu fertilizanți, pesticide sau alte produse chimice utilizate în agricultură, sau ambelor.

k) Estimarea efectelor acumulării şi a desorbției substanțelor din sedimente de fund asupra biotopului acvatic al apei şi al sedimentului de fund.

m) Studiul efectelor unei captări, unei regularizări a râului şi transferului între râuri asupra cursurilor de ape naturale, de exemplu, utilizarea unor cantități variabile de apă cu calități diferite în vederea regularizării debitului unui râu poate produce fluctuații ale calității amestecului.

n) Evaluarea modificărilor calității apei în rețelele de distribuție. Aceste modificări pot surveni din numeroase motive, ca, de exemplu, prin contaminare, introducerea unei ape din surse diferite, dezvoltarea organismelor biologice, depuneri de cruste sau dizolvări de metal.

Uneori, condițiile sunt suficient de stabile pentru ca informațiile dorite să fie obținute printr-un program de prelevare simplu, dar în cele mai multe cazuri caracteristicile referitoare la calitate sunt supuse unor variații continue şi ar fi ideal ca evaluarea lor să fie permanentă. Totuşi acest lucru este adesea atât de costisitor, încât este imposibil în numeroase cazuri să se realizeze un astfel de program. Pentru realizarea programelor de prelevare trebuie avute permanent în vedere considerațiile speciale prezentate în capitolul NA.4.

NA.4 CONSIDERAȚII SPECIALE REFERITOARE LA VARIAȚII

NA.4.1 Programul de prelevare poate fi complex, căci indicatorii de determinat suferă variații importante şi rapide, datorate unor factori ca: schimbările extreme ale temperaturii, modificările de debit sau condițiile de funcționare ale instalației. Prelevarea trebuie evitată la extremități sau în apropierea extremităților rețelelor, cu excepția cazurilor în care condițiile care le guvernează prezintă un interes special.

NA.4.2 Chiar atunci când variațiile concentrației sunt lente şi cu amploare mică, studiul unui bazin hidrografic mare este la fel de dificil ca şi al unui bazin fluvial.

NA.4.3 Variațiile indicatorilor determinați care pot fi induse prin tehnica de prelevare trebuie minimalizate sau eliminate, astfel ca variațiile care au loc între prelevare şi analiză să fie nule sau minime.

NA.4.4 Dacă proba medie furnizează cea mai bună estimare a compoziției medii pentru o perioadă de timp dat, cu condiția ca ceea ce trebuie determinat să fie stabil între momentul prelevării şi cel al analizei, probele sunt lipsite de interes când este vorba de evaluarea compoziției la un moment dat.

Secțiunea doi: IDENTIFICAREA SITUAȚIILOR PRELEVĂRII

NA.5 INTRODUCERE

Această secțiune prezintă diverse situații ce pot fi întâlnite în timpul prelevării, precum şi influențele pe care acestea le au asupra alegerii punctelor de prelevare. Se atrage atenția asupra precauțiilor de securitate necesare de care trebuie să se țină seama în diferite situații şi care, în funcție de importanța sau de aspectul lor general, sunt descrise la capitolul NA.6.

NA.6 PRECAUȚII GENERALE DE SECURITATE

NA.6.1 Marea diversitate a condițiilor întâlnite în timpul prelevării de apă expun personalul la riscuri multiple privind securitatea şi sănătatea acestuia. În afara precauțiilor destinate evitării rănirilor fizice, trebuie luate precauții pentru a se evita inhalarea gazelor toxice, ingestia pe cale bucală şi contactul substanțelor toxice cu pielea.

Persoana responsabilă cu stabilirea programelor de prelevare şi a operațiilor de prelevare trebuie să se asigure că sunt respectate toate

măsurile de securitate şi că personalul însărcinat cu prelevarea este instruit asupra precauţiilor pe care trebuie să le ia în timpul prelevărilor.

NOTĂ – Trebuie ţinut seama de contractarea unei asigurări împotriva accidentelor.

Cazurile particulare sunt expuse mai jos.

NA.6.2 Trebuie să se ţină seama de condiţiile climatice, de modul de asigurare a securităţii personalului şi a echipamentului. Trebuie purtate veste de salvare şi trebuie utilizate corzi de securitate pentru prelevarea volumelor mari de apă. Înainte de prelevarea apelor acoperite cu gheaţă, trebuie să fie reperată cu atenţie amplasarea şi întinderea gheţii cu grosimea mică. Când este utilizat un aparat de respiraţie autonom subacvatic sau un alt echipament de plonjare, acesta trebuie mereu controlat şi întreţinut astfel ca securitatea să fie asigurată.

NA.6.3 Stabilitatea este proprietatea cea mai importantă a ambarcaţiunilor utilizate pentru prelevare. În toate cazurile trebuie ţinut seama de precauţiile necesare faţă de ambarcaţiunile de comerţ şi de pescuit, de exemplu, trebuie ridicate pavilioanele de semnalizare astfel încât să indice operaţia care se desfăşoară.

NA.6.4 Pe cât posibil, trebuie evitate prelevările în zone periculoase, cum ar fi malurile instabile. Dacă aceasta este imposibil, operaţia trebuie realizată, de preferinţă, de o echipă care ia precauţiile potrivite, mai bine decât atunci când prelevarea este efectuată de o singură persoană. Dacă este posibil, prelevările se efectuează de pe poduri.

NA.6.5 Este foarte important şi necesar, ca prelevările frecvente de rutină să se efectueze dintr-un loc accesibil tot timpul. Trebuie să se ţină seama de riscurile naturale complementare ca: vegetaţii, animale şi reptile periculoase.

NA.6.6 Când se instalează instrumentele sau alte materiale pe un mal al râului, trebuie luate precauţiile adecvate pentru a se evita expunerea la riscurile unor inundaţii sau vandalism.

NA.6.7 Deşi se iau precauţii specifice pentru evitarea accidentelor, se pot produce şi alte evenimente, de exemplu, efluenţii industriali pot fi corozivi, pot conţine produse toxice sau pot fi inflamabili. În cazul apelor

uzate pot apare pericole ce nu trebuie neglijate; aceste pericole pot fi produse de gaze sau pot fi de ordin microbiologic, virusologic sau zoologic, cum sunt amoebele sau viermi paraziți.

NA.6.8 Când personalul trebuie să lucreze în atmosfere periculoase, trebuie să existe echipament de protecție împotriva gazului, aparat de respirație, aparat de reanimare sau alte echipamente de securitate. În plus, concentrațiile de oxigen şi de vapori sau de gaz toxic riscant, care pot fi prezente, trebuie măsurate înainte de pătrunderea personalului în aceste zone.

NA.6.9 În cazul prelevărilor de apă şi abur din instalații sunt necesare măsuri speciale şi să se folosească tehnici corespunzătoare.

NA.6.10 Manipularea probelor radioactive necesită, de asemenea, măsuri speciale şi trebuie utilizate tehnici corespunzătoare.

NA.6.11 Folosirea de material de prelevare electric poate prezenta, în apă sau în apropiere, pericol de electrocutare. Modul de lucru, alegerea punctelor şi întreținerea corespunzătoare a materialului trebuie stabilit în aşa fel încât riscul să fie diminuat.

NA.7 CONSIDERAȚII SPECIALE CU PRIVIRE LA PRELEVARE

NA.7.1 Stabilirea programelor de prelevare

Conform obiectivelor urmărite (a se vedea capitolul NA.5), rețelele de prelevare se pot întinde dintr-un simplu punct la ansamblul bazinului unui râu. O rețea de bază pe un râu poate cuprinde punctele de prelevare aflate la limitele de influență ale mareelor, la confluențele principalilor afluenți, la principalele descărcări de ape uzate sau efluenți industriali.

Pentru stabilirea unor rețele de prelevare de calitate, de obicei, se iau măsurile necesare pentru determinarea debitelor la nivelul stațiilor importante (a se vedea capitolul NA.3).

NA.7.2 Identificarea locului de prelevare

Identificarea locului de prelevare permite efectuarea prelevării de probe comparativ cu perioadele ulterioare. În cele mai multe cazuri, în

râuri, punctele de prelevare pot fi recunoscute cu uşurinţă, luându-se ca puncte de reper particularităţi pe malurile râurilor. Pentru estuare şi coaste fără vegetaţie, punctele de prelevare pot fi regăsite prin raportarea la un obiect fix recunoscut. În acest caz, pentru prelevarea la care se porneşte cu o ambarcaţiune, trebuie utilizate metode instrumentale. Pot fi foarte utile referinţele cartografice sau alte forme de referinţă standardizate.

NA.7.3 Caracteristicile curgerii

Este ideal ca probele să rezulte din lichide turbulente, amestecate bine. Pe cât posibil, turbulenţa trebuie să fie rezultatul unei curgeri naturale. Totuşi aceasta nu se aplică întotdeauna prelevării probelor destinate determinării gazelor dizolvate şi a substanţelor volatile, a căror concentraţie poate să fie modificată prin turbulenţa indusă.

NA.7.4 Variaţia caracteristicilor curgerii în timp

O curgere laminară poate să devină turbulentă şi invers. Refluxurile provenind din alte părţi ale sistemului pot contamina lichidul la punctul de prelevare.

NA.7.5 Variaţia compoziţiei lichidului în funcţie de timp

Apariţia bruscă de materiale se poate produce în orice moment, de exemplu, substanţe contaminante dizolvate, materie în suspensie, substanţe volatile sau pelicule de ulei aflate la suprafaţă.

NA.7.6 Prelevare din canalizări

Lichidele trebuie să fie pompate în conducte cu secţiune corespunzătoare (de exemplu, pentru prelevarea lichidelor eterogene, diametrul nominal de cel puţin 25 mm) cu o viteză liniară suficient de mare, pentru a menţine caracteristicile turbulenţei. Trebuie evitate conductele orizontale.

NA.7.7 Natura lichidului

Lichidul poate fi coroziv sau abraziv. Trebuie să se ţină seama de rezistenţa la aceste proprietăţi. Pentru o prelevare de scurtă durată, trebuie să se ţină seama de faptul că din punct de vedere economic nu este necesar un echipament costisitor, rezistent din punct de vedere chimic, dacă acesta poate fi uşor înlocuit, iar contaminarea probei de către produsele de coroziune nu este importantă.

NA.7.8 Variații de temperatură

Variațiile de temperatură în cursul unei perioade mai lungi sau mai scurte pot produce schimbări ale naturii probei, riscând să se deterioreze echipamentele utilizate pentru prelevare.

NA.7.9 Prelevare în vederea determinării materiilor în suspensie

Solidele pot să fie distribuite în mod eterogen în lichid. Pentru a menține condițiile de turbulență este necesară realizarea unui amestec satisfăcător. Este ideal ca viteza liniară să fie suficientă pentru a produce această turbulență ca şi probele să fie prelevate prin tehnici izocinetice (a se vedea SR ISO 6107-2). Când aceasta este imposibil, o serie de probe trebuie prelevate în interiorul unei secțiuni, transversal. Se menționează că distribuția în secțiune a solidelor în suspensie poate varia în timpul necesar efectuării prelevării totale.

NA.7.10 Amestecuri de ape cu densități diferite

Într-o curgere laminară se pot forma straturi, de exemplu, un strat de apă rece sau un strat de apă dulce pe un strat de apă sărată.

NA.7.11 Lichide periculoase

Este necesar să se țină seama de eventuala prezență a lichidelor sau vaporilor toxici sau a ambelor şi de posibila formare a vaporilor explozivi.

NA.7.12 Efectul condițiilor meteorologice

Schimbările condițiilor meteorologice pot produce variații sensibile ale calității apei. Asemenea schimbări trebuie notate şi trebuie luate în considerare la interpretarea rezultatelor.

NA.8 TIPURI PARTICULARE DE PRELEVARE. APE NATURALE

NA.8.1 Precipitații

Când sunt prelevate probele din apele de precipitații în vederea analizelor chimice, punctul de prelevare trebuie ales astfel, încât să se evite prezența materialelor străine, de exemplu: pulberi, îngrăşăminte, pesticide etc. Aparatul de prelevare trebuie să fie, de preferință, situat pe o peluză.

În cazul în care proba este înghețată sau este alcătuită din zăpadă sau din grindină, pâlnia de prelevare trebuie să fie menținută caldă la mijloc, de

exemplu, printr-un element de încălzire electric. Când aceasta nu este cu putință, aparatul trebuie să fie demontat în întregime şi dezgheţat la temperatură scăzută.

NA.8.2 Estuare, ape de coastă, mări şi oceane

NA.8.2.1 Suprafață şi adâncime

Limitele zonei investigate trebuie definite clar şi trebuie să se țină seama de zonele învecinate. Alegerea punctelor şi a locurilor de prelevare trebuie să aibă în vedere faptul că, curenții mareelor şi modificarea lor la vânt, densitatea, rugozitatea fundului, apropierea unei coaste şi navigația, pot produce perturbări considerabile apei şi variații ale calității apei într-un punct de prelevare dat. Mai mult, trebuie avut în vedere influența oricărei descărcări locale asupra prelevării respective.

NA.8.2.2 Utilizarea navelor

Când sunt utilizate, navele trebuie să poată ajunge la toate locurile de prelevare în termenele impuse în condiții meteorologice satisfăcătoare.

NA.8.2.3 Acoperire cu gheață

În apa acoperită cu gheață se dezvoltă o stratificare termică inversă care conduce la o mărire a stratului de apă rece (în jur de 5 mm) între 0°C şi 3°C, deasupra masei principale a apei la 4°C. Gradienții importanți ai concentrațiilor chimice pot fi asociați acestor stratificări termice şi de asemenea se poate realiza şi stratificarea populațiilor biologice.

NA.8.3 Râuri şi cursuri de apă

NA.8.3.1 Amestec

Dacă există un curent sau o stratificare importantă în punctul de prelevare, trebuie prelevate, transversal şi în profunzime, o serie de probe astfel încât să se poată determina natura şi întinderea fiecărui curent sau stratificări.

NA.8.3.2 Alegerea punctelor de prelevare

Pentru a obține probe reprezentative, punctele trebuie alese acolo unde sunt probabile variații sensibile ale calității sau acolo unde există o folosință importantă a râului, de exemplu: confluențe, evacuări sau prelevări importante. Deversoarele sau punctele de deversări slabe, care nu au decât efecte restrânse, trebuie în general evitate.

Este preferabil ca punctele să fie alese acolo unde sunt posibile creşteri ale debitului. Cabanele pentru supravegherea râului sunt adesea utilizate pentru instalarea echipamentelor de control al apei.

Când prelevările sunt destinate controlului efectelor unei evacuări, ele trebuie efectuate o dată în amonte şi o dată în aval, dar se va examina cu atenţie amestecul evacuării şi al apei receptoare, precum şi efectele sale asupra probei din aval. Prelevarea trebuie să se desfăşoare în aval, pe distanţă suficientă pentru a fi posibilă o evaluare globală a situaţiei râului.

NA.8.4 Canale

În general, se procedează la fel ca pentru râuri şi pentru cursurile de apă, acordându-se atenţie deosebită următorilor factori:

NA.8.4.1 Curgere

Sensul curgerii se poate schimba. Debitul poate varia în mod considerabil în funcţie de intensitatea traficului naval (de numărul operaţiilor de ecluzaj) mai mult decât de condiţiile meteorologice dominante.

NA.8.4.2 Stratificare şi curenţi

Acestea sunt mai accentuate în condiţiile statice existente în canale decât în râuri. Trecerea ambarcaţiunilor poate produce, pe termen scurt, un efect foarte sensibil asupra calităţii apei de canal, în particular asupra concentraţiei materiilor în suspensie.

NA.8.5 Lacuri de acumulare şi lacuri naturale

În afara punctelor de intrare, prelevările trebuie efectuate în toate punctele de golire. Apa poate fi stratificată termic şi pot exista diferenţe semnificative ale calităţii potrivit cu adâncimea. Cercetările ecologice presupun necesitatea unui program de prelevare mai amănunţit, sunt necesare date cu privire la debit şi date meteorologice.

Pentru lacurile de acumulare sau lacurile cu suprafeţe mari este necesar ca prelevarea să se efectueze, în general, de pe o navă.

NA.8.6 Ape subterane

NA.8.6.1 Captare de ape subterane

Probele sunt necesare pentru a aprecia calitatea unei captări în ceea ce priveşte folosinţa dată. Probele trebuie prelevate din punctul de captare, cu toate că aceste probe nu sunt reprezentative pentru calitatea globală a apei din acvifer.

NA.8.6.2 Apă dintr-un acvifer

Atunci când prelevarea este efectuată în scopul evaluării calității apei dintr-un acvifer, trebuie ca pe cât posibil, înaintea efectuării prelevării, să se realizeze pompări în puțuri sau foraje pentru a fi siguri că apa prelevată provine chiar din acvifer. Chiar şi în acest caz, apa puțului sau a forajului poate fi stratificată şi atunci pot fi necesare prelevări suplimentare pentru a evalua gradul de stratificare. Adâncimea la care este realizată prelevarea trebuie să fie în permanență notată, începând de la nivelul solului sau un nivel de referință ales.

Pentru a scoate din acest sistem tot produsul de coroziune, trebuie pompat mult din puțurile şi forajele căptuşite pe peretele lor interior, în scopul îndepărtării produselor de ruginire sau a altor forme de coroziune, înaintea efectuării prelevării.

În cazul în care este necesar să existe probe provenite din adâncimi prestabilite ale acviferului, trebuie fie să se efectueze prelevarea de la fiecare adâncime a aceluiaşi foraj, fie să se efectueze foraje distincte pentru fiecare adâncime.

NA.8.7 Apă potabilă

NA.8.7.1 Apă din stațiile de pompare

Punctul de prelevare trebuie ales astfel încât să permită controlul agenților dezinfectanți reziduali înaintea producerii oricărei pierderi, dar după terminarea reacțiilor, de exemplu: controlul clorului rezidual după reacția totală a dioxidului de sulf cu clorul în exces. Sunt necesare de asemenea prelevări destinate examenelor bacteriologice de rutină, pentru care se iau măsurile corespunzătoare, ținând seama de regulile de securitate la nivel național.

Punctul de prelevare obişnuit este un robinet legat direct la conducta de refulare. Robinetul de prelevare nu trebuie să conțină nici un accesoriu şi trebuie să existe posibilitatea de a-l steriliza la flacără. Materialul tubului de prelevare trebuie ales cu atenție în funcție de necesitatea analizei. De exemplu, poate fi un tub de cupru, dar acesta provoacă o creştere a concentrației de cupru a apei şi o diminuare a numărului de bacterii. Când procesul constă în trecerea directă a probei de la robinet la recipient, acesta trebuie plasat corect sub robinet, dar nu legat de el şi nici în contact direct cu el.

NA.8.7.2 Rezervoare de distribuție

Probele trebuie prelevate de la un robinet situat la ieşirea conductei principale şi cât mai aproape de rezervor. Numeroase rezervoare de distribuție sunt concepute astfel încât ele se umplu şi se golesc prin aceeaşi conductă, astfel încât trebuie avut grijă ca rezervoarele să fie în curs de golire în momentul prelevării.

NA.8.7.3 Apă dintr-o rețea de distribuție

Robinetele situate în incinte ale consumatorilor constituie mijlocul cel mai bun pentru a preleva apa dintr-o rețea de distribuție. Nu se recomandă prelevarea probelor prin robinete amestecătoare sau prevăzute cu dispozitive de reglare a debitului. Probele provenind din extinderile circuitului principal de distribuție sunt obținute, în general, la gurile de stropire. Totuşi, în cazul prelevărilor pentru analiză bacteriologică trebuie luate precauții speciale.

NA.8.8 Locuri de scăldat

În locurile naturale de scăldat, prelevarea trebuie să se efectueze la fel ca şi în cazul lacurilor naturale şi de acumulare (a se vedea NA.8.5). În piscine cu sistem de recirculare, probele trebuie prelevate la intrare şi la ieşire precum şi în interiorul masei de apă.

NA.9 PRELEVĂRI ÎN INDUSTRIE

NA.9.1 Influenți

Atunci când sursele sunt constituite din apa de băut, apa de râu şi de foraj sunt, în general, omogene în compoziția lor; la un moment dat, totuşi, calitatea poate varia în timp. Apa intră, în general, în uzină printr-un sistem de conducte convenționale şi nu se pune nici o problemă deosebită la prelevare.

Când există mai multe puncte separate de alimentare cu apă nepotabilă, este necesară identificarea cu atenție a circuitelor de distribuție pentru a evita incertitudinile la punctele de prelevare. Prelevarea trebuie condusă cu grijă pentru a verifica dacă apa este potabilă.

Când un amestec de apă alimentează o instalație, şi dacă este necesar să se dețină informații asupra calității finale a amestecului, trebuie să se verifice dacă amestecul adecvat a fost realizat înainte de prelevare.

NA.9.2 Apă din instalațiile de cazane

NA.9.2.1 Apa instalațiilor de tratare

Încă din momentul când se studiază montarea instalației de tratare, trebuie să se stabilească cu grijă poziția punctelor de prelevare şi este necesar, în general, să se prevadă mijloacele de realizare uşoară a prelevărilor în fiecare etapă a tratării, înainte sau după filtrare. Acolo unde există materii în suspensie, conductele de prelevare trebuie purjate din abundență înaintea prelevării probelor.

Pentru a evita pierderile în momentul prelevării, sunt necesare tehnici speciale de prelevare a probelor destinate determinării gazului dizolvat, de exemplu, oxigenul sau dioxidul de carbon. Când există un turn de degazare pentru eliminarea dioxidului de carbon, manipularea probei respective trebuie să permită evitarea tuturor pierderilor sau a îmbogățirilor în dioxid de carbon. Tubul de prelevare trebuie să fie suficient imersat în apă pentru a evita influența condițiilor locale de suprafață.

NA.9.2.2 Ape de alimentare a instalațiilor de cazane şi ape de cazane

În numeroasele puncte de prelevare ale circuitului vapori/ condensat/apă, apa nu conține decât câteva urme ale elementelor interesate, trebuie luate măsuri speciale pentru a evita impurificarea probelor în intervalul care separă prelevarea de analiză.

Sistemele de prelevare trebuie să fie, în general, confecționate din oțel inoxidabil, cu stabilitate structurală suficientă pentru a rezista presiunilor la care ar putea fi supuse.

Apa care alimentează un cazan reprezintă adesea un amestec de ape de alimentare a cazanului tratate şi condens recirculat şi deci punctul de prelevare trebuie plasat după ce se realizează amestecul. Dacă apa de alimentare a cazanului la temperaturi şi presiuni înalte trebuie prelevată într-o conductă cu lungime mare, este necesar, din motive de securitate, ca proba să se răcească în conducta de prelevare cât mai aproape cu putință de punctul de prelevare. Mai mult, o astfel de răcire evită erorile care apar prin pierderile prin jet de vapori şi micşorează riscurile pierderilor de oxigen, rezultat din reacțiile provocate de pereții conductei de prelevare şi produse la nivelul acestora.

Atunci când se efectuează simultan o degazare fizică şi o degazare chimică, sunt necesare două probe: una pentru a verifica eficiența degazării fizice înaintea adăugării reactivilor chimici şi alta pentru a verifica eficiența degazării totale.

Punctele de prelevare trebuie dispuse pe cazan astfel, încât să furnizeze o probă reprezentativă a apei de cazan. Pentru anumite analize, cum ar fi analiza în urme a metalelor total sau parțial sub formă specială, trebuie utilizate sondele izocinetice.

NA.9.2.3 Vapori şi condensat de vapori

În industrie este foarte important controlul calității vaporilor şi este de obicei necesară prelevarea concomitentă a condensatului vaporilor recirculați şi a vaporilor supraîncălziți sau a vaporilor umezi sub presiune. Pentru prelevări trebuie utilizate sonde izocinetice care să fie cuplate la un condensator adecvat din oțel inoxidabil şi, de asemenea, trebuie luate măsuri speciale pentru a evita impurificarea acestora în intervalul de timp care separă prelevarea de analiză.

NA.9.2.4 Apă din sistemele de răcire

Există trei tipuri principale de sisteme de răcire:

a) sistem cu evaporare;

b) sistem cu circuit deschis;

c) sistem cu circuit închis.

De obicei, în sistemele de evaporare se prelevează probe din apa care intră şi apa care circulă. Dacă pentru apa de intrare este suficient, în general, un singur punct de prelevare, situat pe conducta de intrare, pe circuitul sistemului de răcire este necesar să se efectueze mai multe prelevări pentru obținerea de informații necesare; la intrarea în pompa de circulație, exact înaintea timpului de răcire, dacă se efectuează o tratare cu bioxid, şi, de asemenea, la baza turnului de răcire, dacă s-a utilizat apă bogată în materii în suspensie. Trebuie utilizate de preferință sisteme izocinetice. Pentru sistemele în circuit deschis şi în circuit închis, de obicei, punctele de prelevare se prevăd, de exemplu, la intrarea şi la ieşirea unui sistem în circuit deschis şi un punct inferior (de jos) pentru un sistem cu circuit închis.

NA.10 EFLUENȚI INDUSTRIALI

NA.10.1 Locuri de prelevare

La prelevarea din efluenții industriali trebuie să se țină seama de natura şi situația fiecărui efluent.

Adesea, punctele de evacuare ale efluenţilor industriali sunt constituite dintr-un tub sau o conductă deschisă situată în locuri îndepărtate, greu accesibile şi neechipate. Uneori punctele de evacuare sunt uşor accesibile din interiorul uzinei. Întâmplător, poate fi necesară efectuarea prelevărilor prin intermediul gurilor de vizitare adânci şi, în acest caz, este necesar un echipament adaptat special. Pentru orice prelevare, prin intermediul gurilor de vizitare, din motive de securitate, este preferabil să se conceapă aceste guri, astfel încât prelevarea să se facă din exterior.

De asemenea trebuie să se ia în considerare posibilitatea de a include în probă apă uzată menajeră provenită din uzină, iar dacă este necesar, trebuie de ales locul în aşa fel încât să excludă astfel de evacuări.

Dacă evacuarea efluenţilor se face într-un bazin sau într-un rezervor de retenţie, situaţia este identică cu cea a lacurilor.

NA.10.2 Natura efluenţilor

În câteva cazuri (de exemplu, evacuările instalaţiilor speciale înaintea diluţiei ulterioare) concentraţia anumitor constituenţi pot da naştere la probleme deosebite care necesită soluţii specifice. Este cazul, de exemplu, când există uleiuri sau granule, cantităţi mari de materii în suspensie, efluenţi foarte acizi ai lichidelor sau gazelor inflamabile.

Când efluenţii de natură diferită sunt evacuaţi într-o conductă comună, este absolut necesar un amestec complet pentru obţinerea unei probe satisfăcătoare.

NA.11 APĂ DE CANAL ŞI APĂ DE CANAL TRATATĂ

Poate fi necesară efectuarea unor prelevări concomitent la intrarea instalaţiei de tratare a apelor de canal, pe parcursul diverselor trepte de tratare, cât şi după tratare.

NA.11.1 Alegerea locurilor de prelevare

NA.11.1.1 Efluenţi lichizi

Locurile de prelevare la fiecare etapă a epurării trebuie alese cu atenţie, în mod special în cazul apelor brute de canal, a căror compoziţie poate varia considerabil în timp. Efluentul poate curge printr-o rigolă cu secţiune mare şi compoziţia sa poate varia atât în profunzime, cât şi pe

orizontală, în funcție de diametrul rigolei. Amestecul efluenților de origini diferite poate fi, de asemenea, incomplet şi, la debit mic, materiile în suspensie se pot concentra la baza lichidului. Înaintea alegerii unui loc, trebuie întocmit un program preliminar de prelevare, destinat evidențierii acestor variații, şi punctele de prelevare de rutină se stabilesc în urma obținerii acestor informații. În numeroase cazuri, este necesară prelevarea a două sau trei probe de rutină din puncte diferite şi să se grupeze probele astfel, încât să se obțină o probă medie.

Substanțele plutitoare, cum ar fi grăsimile sau uleiurile, nu se pot preleva în mod reprezentativ de rutină, în general, ele trebuie prelevate sub suprafață.

Probele din ape de canal brute sunt frecvent prelevate în punctele stabilite ca urmare a etapelor preliminare ale tratării (mărunțire şi sitare), de asemenea manieră pentru a evita includerea înşelătoare a particulelor mari în probă. Totuşi, atunci când se utilizează un prelevator automat, acesta este plasat înaintea etapelor preliminare, cu condiția ca la intrarea în prelevator să fie plasată o sită sau un mic malaxor pentru a evita colmatarea.

La alegerea punctelor de prelevare într-o instalație de tratare a apelor de canal brute, trebuie ținut seama de recircularea reziduurilor lichide în sistem. Este ideal să se obțină două probe, una care conține aceste reziduuri lichide, şi astfel reflectă încărcarea totală a circuitului, iar alta lipsită de reziduurile lichide care indică încărcarea datorată surselor exterioare. Atunci când prelevarea acestor două probe este imposibilă, se determină compoziția efluentului pornind de la prelevarea şi analiza separată a reziduurilor lichide.

În toate aceste cazuri, este de dorit o evaluare statistică pentru a determina frecvența prelevărilor. Un exemplu de evaluare este indicat la capitolul NA.15.

NA.12 APE DE FURTUNĂ ŞI DE ŞIROIRE

Deversările acestor ape apar în general când debitele cursurilor de apă receptoare sunt crescute şi când diluția care se realizează este mare. Totuşi, din diverse motive, pot să apară inundații şi din alte cauze, de pildă, după furtuni sau din şiroirile la suprafață apele se pot impurifica reprezentând un pericol pentru calitatea unui curs de apă, chiar dacă debitul este crescut.

Probele din aceste ape ridică probleme speciale datorită intermitenței și a variațiilor sensibile a calității pe toată perioada deversării. Impurificarea este maximă în timpul primului aflux al deversării din cauza spălării canalelor și a terenurilor impermeabile. Sistemele automate de prelevare care permit prelevarea la intervale date și care se declanșează pentru un debit dat prezintă un mare avantaj. Aceste echipamente trebuie să aibă un regim de funcționare permanent. Adesea trebuie o probă proporțională cu debitul. În mod obișnuit natura apelor brute este foarte eterogenă și turbulența rezultată în urma vijeliei pune probleme pentru obținerea probelor reprezentative și riscă colmatarea echipamentului. În cursul alegerii tehnicilor de prelevare și de echipare trebuie să se țină cont de această eterogenitate.

Pe toată perioada studiului se evidențiază precipitațiile și temperaturile.

Secțiunea trei: MOMENTUL ȘI FRECVENȚA PRELEVĂRII

NA.13 INTRODUCERE

În general sunt necesare informațiile asupra perioadei în cursul căreia poate varia calitatea apei, iar probele trebuie prelevate cu minimum de eforturi în momente reprezentative ale calității și variațiilor sale. Această evaluare contrastează cu alegerea frecvenței de prelevare bazată fie pe considerații subiective, fie pe mijloacele disponibile pentru prelevare și analiză. Aceste ultime metode conduc la frecvențe de prelevare insuficiente sau de prisos.

NA.14 TIPURI DE PROGRAME DE PRELEVARE

Există trei tipuri principale de programe. Ele corespund unui control al calității, unei caracterizări a calității și la o identificare a cauzelor poluării (a se vedea capitolul NA.2). Determinările efectuate pentru un control al calității sunt utilizate pentru a caracteriza calitatea sau invers.

NA.14.1 Programe de control ale calității

Aceste programe prevăd, în general, controlul concentrației unuia sau mai multor parametri, raportat la limitele fixate. Rezultatele sunt necesare pentru a decide modul de a acționa imediat. În consecință, frecvența prelevării trebuie aleasă astfel, încât măsurările succesive să poată să înregistreze variațiile importante în raport cu limitele fixate. Fixarea acestor frecvențe depinde de următorii factori:

a) importanța și durata variațiilor care sunt tolerate față de condițiile dorite;

b) probabilitățile apariției acestor variații în raport cu condițiile dorite.

Sunt posibile adesea numai definițiile aproximative ale acestor factori, dar estimările rezonabile permit deducerea unei valori apropiate a frecvenței de prelevare.

NA.14.2 Programe de caracterizare a calității

Aceste programe au ca scop aprecierea unuia sau a mai multor parametri ce caracterizează concentrația sau variațiile sale, sau ambele pentru o perioadă dată.

De exemplu, media și mediana indică tendința generală a rezultatelor și abaterea standard indică dispersia. Rezultatele sunt necesare fie unui program de cercetare, fie caracterizării parametrilor pentru care nu este necesar un control continuu, sau în cazul unui control pe termen lung.

NA.14.3 Programe pentru cercetarea cauzelor poluării

Aceste programe sunt necesare pentru caracterizarea evacuării poluanților de origine necunoscută. Ele se bazează, în general, pe cunoașterea naturii poluantului (sau poluanților) și coincidența periodicității apariției poluării și a prelevărilor.

Aceste criterii fac ca prelevările, altele decât cele pentru control și caracterizarea calității, să aibă o frecvență suficient de mare în raport cu frecvența apariției poluării.

Stabilirea graficului frecvenței este deosebit de util.

NA.15 CONSIDERAȚII STATISTICE

NA.15.1 Stabilirea programelor de prelevare

În orice program, momentul şi frecvența prelevării nu pot fi fixate în mod acceptabil decât după studii preliminare temeinice, în care este necesară o frecvență mare de prelevare pentru obținerea informațiilor necesare prelucrării prin metode statistice. Atunci când calitatea are posibile variații, aleatorii sau sistematice, valorile obținute din parametrii statistici ca: media, abaterea standard, valorile maxime, nu sunt decât estimările parametrilor reali de care diferă în mod general.

În cazul variațiilor pur aleatorii, diferențele între aceste estimări şi valorile reale se calculează statistic, aceste diferențe diminuându-se, în general, cu creşterea numărului probelor. Odată fixată frecvența de prelevare, datele obținute trebuie revizuite periodic pentru a se efectua toate modificările necesare.

Paragrafele NA.15.2 până la NA.15.5 sunt un exemplu de aplicare a aproximării statistice descrise mai sus, la un parametru, cum ar fi: media, presupunând că ea are o distribuție normală. Terminologia utilizată este conform SR ISO 3534, la care trebuie făcut referință pentru a defini termenii utilizați.

NA.15.2 Interval de încredere

In practică, intervalul de încredere L pentru o medie a n rezultate, defineşte la un nivel de încredere stabilit intervalul în care se situează media reală.

NA.15.3 Nivel de încredere

Nivelul de încredere este probabilitatea pentru care media reală să fie cuprinsă în intervalul de încredere, calculat, L. Un interval de încredere la un nivel de încredere de 95% din valoarea medie $\bar{x}$ a unei concentrații, se calculează pornind de la o probă pentru care există n rezultate semnifică că există 95 şanse dintr-o sută ca intervalul să conțină valoarea reală x. În situația în care este prelevat efectiv un număr mare de probe, frecvența cazurilor unde intervalul include $\bar{x}$ este apropiată lui 95%.

NA.15.4 Determinarea intervalului de încredere şi a numărului de probe

Pentru un număr de rezultate n estimările mediei reale $\bar{x}$ şi a abaterii standard σ, sunt: respectiv $\bar{x}$ media aritmetică, şi s, conform formulei:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right]}$$

în care x_i reprezintă valorile individuale.

Atunci când n este mare (a se vedea NA.15.1), s diferă puţin de valoarea adevărată a lui σ şi intervalul de încredere a lui $\bar{x}$, calculat plecând de la un număr oarecare de n rezultate, este intervalul $(\bar{x} \pm \frac{K}{n})$ unde K are, conform cu nivelul de încredere adoptat, valoarea prezentă în tabelul de mai jos:

Nivel de încredere, %	99	98	95	90	80	68	50
K	2,58	2,33	1,96	1,67	1,28	1,00	0,67

Pentru a estima media $\bar{x}$ unei distribuţii normale cu un interval de încredere dat L la nivelul de încredere ales, numărul de probe necesar este $\left(\frac{2K\sigma}{L}\right)^2$. Aceasta nu este decât atunci când σ este cunoscut. Este necesar un număr mai mare de probe, atunci când nu se dispune decât de o estimare s, deşi diferenţa în raport cu numărul de probe obţinut utilizând valorile lui K nu este semnificativă, dacă s se calculează pe un număr relativ mare de probe.

NA.15.5 Variaţii aleatorii şi sistematice ale calităţii apei

Variaţiile aleatorii sunt, în general, distribuite conform unei legi normale sau logaritmice normale. Variaţiile sistematice pot avea loc fie în acelaşi sens, fie ciclic, fie ca un rezultat al combinării celor două tipuri. Natura variaţiilor poate fi diferită pentru diferiţi parametri determinaţi pentru aceeaşi apă.

Atunci când variaţiile dominante sunt aleatorii, momentele de prelevare au o importanţă scăzută din punct de vedere statistic, exceptând uneori cadrul unui control de calitate. Atunci când variaţiile sistematice sunt ciclice, sunt importante momentele prelevării pentru ca să fie acoperit în totalitate ciclul sau pentru a detecta concentraţiile maxime sau minime. Momentele prelevării trebuie să fie spaţiate într-un mod aproximativ regulat, deoarece variaţiile sistematice au loc mereu în acelaşi sens. În

fiecare din aceste cazuri numărul probelor trebuie să fie, pentru o mare parte, definite prin metode statistice, dezvoltate mai sus.

Atunci când variațiile sistematice periodice sunt absente sau de mică importanță în raport cu fluctuațiile aleatorii, este de ajuns prelevarea unui număr suficient de mare de probe pentru ca incertitudinea admisibilă a mediei unui parametru să corespundă intervalului de încredere dat.

De exemplu, dacă distribuția este normală, intervalul de încredere al mediei celor *n* rezultate la un nivel de încredere L dat se calculează cu formula:

$$L = \left(\frac{2K\sigma}{L}\right)^2$$

unde σ este abaterea standard de la distribuție.

În consecință, dacă intervalul de încredere cerut este de 10% din media reală, la nivelul de încredere de 95%, şi când abaterea standard este de 20 % din medie, formula devine:

$$10 = \frac{2 \times 1.96 \times 20}{\sqrt{n}}$$

în care:

$$\sqrt{n} = 7{,}84$$

şi:

$$n = 61$$

Aceasta semnifică o frecvență de prelevare de 2 probe pe zi timp de o lună, sau între 1 şi 2 probe pe săptămână timp de un an.

NA.16 VARIAȚII ANORMALE

Este necesară o creştere a frecvenței prelevărilor atunci când condițiile anormale persistă, de exemplu, în timpul punerii în funcțiune a unei instalații, pe toate perioadele creşterii nivelului râului sau în perioadele proliferării algelor. Pentru calculul mediei pe termen lung, rezultatele obținute pentru aceste probe nu pot fi utilizate decât dacă se ține seama de creşterea frecvenței.

NA.17 DURATA PRELEVĂRII ŞI PROBELE COMPUSE

Dacă ne interesează numai calitatea mediei pentru o perioadă şi când se constată că parametrii sunt stabili, este util să se prelungească perioada de colectare a probelor, de preferință, pe perioada care prezintă interes. Această regulă este asemănătoare cu obținerea probelor compuse. Aceste două aproximări reduc munca de analiză în detrimentul cunoaşterii variațiilor calității.

Secțiunea patru: EVALUAREA DEBITELOR ŞI POZIȚIILOR CARE JUSTIFICĂ MĂSURAREA DEBITELOR ÎN PLANUL DE CONTROL AL CALITĂȚII

NA.18 INTRODUCERE

NA.18.1 Generalități

Controlul epurării apelor uzate şi al efluenților şi gestionarea calității apelor naturale prin utilizarea modelelor matematice au sporit importanța datelor relative la debit. De exemplu, nivelul poluării nu poate fi evaluat fără măsurarea debitelor. Această secțiune prezintă principiile ce trebuie urmate pentru a elabora un program de prelevare. Cu toate acestea fiind stabilit că măsurarea debitului nu se poate efectua în timp util de către analist, detaliile practice nu sunt descrise.

Se iau în considerare trei aspecte ale curgerii:

a) direcția;

b) viteza;

c) debitul.

NA.18.2 Direcția curgerii

În majoritatea cursurilor apelor continentale, curgerea este unidirecțională şi evidentă, dar în canalele de navigație şi drenaj nu este întotdeauna cazul, sensul curgerii putând varia în timp. Cunoaşterea sensului curgerii apelor subterane ale unui acvifer este de importanță primordială la evaluarea consecințelor poluării acviferului şi în alegerea locurilor de forare pentru prelevare.

În procedeele de tratare şi epurare, felul mişcării apelor în bazine influenţează amestecul componenţilor şi depunerea materiilor în suspensie şi trebuie să se ia în considerare acea modalitate care să aibă certitudinea că probele prelevate sunt reprezentative.

În estuare şi apele costiere, în majoritatea timpului este necesară determinarea direcţiei mişcării apelor ca element esenţial al unui program de prelevare. Sensul şi viteza pot varia în mod considerabil, căci depind de curenţii mareelor, ele însele fiind modificate de condiţiile meteorologice sau din alte motive.

NA.18.3 Viteza curgerii

Viteza curentului intervine într-un mod important:

a) pentru calculul debitului (a se vedea NA.18.1);

b) pentru calculul timpului curgerii sau al vitezei medii, care în cadrul controlului calităţii este timpul necesar unei ape date pentru a parcurge o distanţă stabilită;

c) în estimarea efectului produs de viteză asupra turbulenţei şi omogenizării apei.

NA.18.4 Debit

Debitul este volumul de lichid care trece în unitatea de timp printr-o secţiune de control dată. Datele referitoare la valoarea medie şi valorile extreme ale debitului sunt esenţiale pentru concepţia şi realizarea instalaţiilor de tratare şi epurare a apelor şi pentru stabilirea limitelor raţionale ale calităţii pentru protejarea cursurilor de apă naturală.

NA.19 JUSTIFICAREA MĂSURĂRII DEBITULUI PENTRU CONTROLUL CALITĂŢII APEI

NA.19.1 Încărcările instalaţiilor de tratare

Este necesară utilizarea măsurării debitului pentru a evalua încărcarea cu poluanţi a unei instalaţii de tratare. Aceasta poate necesita executarea măsurărilor la punctele de intrare în reţelele de canalizare ca şi în staţie. Dacă apa reziduală care trebuie epurata variază în cantitate şi calitate, în timp, este necesar să se procedeze la o înregistrare continuă a debitului pentru a obţine o estimare corectă a încărcării poluante. Probele compuse sunt frecvent constituite în funcţie de debitul măsurat în

momentul prelevării. Costul epurării efluenților industriali deversați în canalizările publice este direct proporțional cu calitatea şi volumul efluenților evacuați.

NA.19.2 Efectele diluției

Evacuările substanțelor periculoase în canalizările publice trebuie controlate astfel ca personalul de întreținere, canalele şi procedeele de epurare să nu fie afectate în mod defavorabil, chiar dacă trebuie luat în calcul că, concomitent, evacuările sunt diluate cu apă din canalizare. De asemenea, în cazul când se studiază efectele posibile ale unei evacuări într-un curs de apă natural, la stabilirea limitelor admisibile poluării se va lua în considerare şi factorul de diluție. În aceste condiții datele referitoare la evacuare sunt cu atât mai importante, cu cât diluția este făcută cu ape ce conțin o cantitate mică din alte evacuări.

NA.19.3 Calcul de debit

Calculele debitelor sunt mult utilizate pentru a stabili limitele admisiile ale evacuărilor şi pentru a evalua efectele captărilor şi influența asupra calității râurilor. Asemenea calcule sunt de bază când se doreşte o situație privind calitatea sistemelor constituite pe râuri şi estuare şi se întemeiază în mod frecvent pe contribuțiile evacuărilor caracteristice sau medii. Tehnicile care utilizează modelele dinamice necesită date continue privind debitele şi calculul frecvenței de variație a debitului.

NA.19.4 Transport de poluanți şi grad de recuperare

Atunci când concentrația unui poluant într-o evacuare variază cu timpul, nu se poate estima direct dispersia şi degradarea poluantului, decât dacă se cunoaşte viteza de propagare a poluantului în aval de punctul de evacuare. În consecință, programul de prelevare stabilit pentru un curs de apă sau pentru un estuar trebuie, pe cât posibil, să permită amplasarea punctelor de prelevare a probelor în aceeaşi masă de apa, ținând seama de deplasarea acesteia în cursul de apă.

Atunci când un curs de apă este poluat accidental, trebuie neapărat cunoscut timpul necesar în care poluantul să ajungă la captările situate în aval, astfel ca să se limiteze efectele şi inconvenientele unei asemenea poluări.

NA.19.5 Caracteristici legate de debit

Concentrațiile anumitor indicatori de calitate ai apei, cum ar fi duritatea temporară şi clorurile, depind uneori de debit, în general pentru o

variație limitată a debitelor. Dacă există relații directe care leagă debitul şi concentrațiile de aceste caracteristici se poate estima calitatea apei dintr-o singură măsurare a debitului. Trebuie verificat la intervale regulate dacă aceste relații sunt adevărate.

NA.19.6 Ape subterane

O estimare corectă a riscurilor poluării apelor subterane şi timpilor necesari pentru ca această poluare să dispară, necesită cunoaşterea direcției şi vitezei mişcării apelor în subteran. Această informație poate fi utilă în scopul evitării dificultății şi costului prelevării apelor subterane în vederea evaluării poluării.

NA.20 METODE CURENTE PENTRU MĂSURAREA DEBITELOR

NA.20.1 Măsurările pot fi ori punctuale, utilizând, de exemplu, plutitori într-un estuar sau mulinetă hidrometrică cu citire directă într-un râu, ori continuă, utilizând, de exemplu, debitmetre.

NA.20.2 Direcția şi viteza pot fi determinate utilizând:

a) ancore plutitoare;
b) plutitori şi derivate;
c) trasori chimici (de exemplu, coloranți);
d) trasori microbiologici;
f) trasori radioactivi.

NA.20.3 Viteza poate fi de asemenea măsurată, utilizând:

a) mulinete de tipul citire directă sau cu înregistrare;
b) tehnici cu ultrasunete;
c) tehnici electromagnetice;
d) tehnici pneumatice.

NA.20.4 Când există evacuări se poate face apel:

a) la măsurări de viteze analoage celor menționate la NA.20.3, efectuate într-un canal cu secțiune cunoscută;

b) la mijloacele mecanice directe, asemenea unei cuve sau contor pentru apă etalonat;

c) la măsurări ale nivelului apei deasupra unei porțiuni în care curgerea se îngustează, de exemplu, într-un deversor sau canal nivelul poate fi măsurat după cum urmează:

1) vizual, cu ajutorul unei scări gradate;

2) automat, prin intermediul unui plutitor, măsurând variațiile rezistenței electrice sau ale unei diferențe de presiune, utilizând un procedeu fotografic sau acustic;

d) prin începerea acțiunii într-o conductă închisă:

1) o diferență de presiune într-o strangulare a unui tub Venturi;

2) o diferență de presiune într-o diafragmă;

3) realizarea debitului de pompare prin durata pompării;

4) tehnici electromagnetice, ultrasonice şi altele;

e) la măsurarea diluției pentru a obține o dată punctuală a unei evacuări într-un curs de apă natural.

Anexa NB
(normativă)

GHID GENERAL PENTRU TEHNICILE DE PRELEVARE

NB.1 DOMENIU DE APLICARE

Prezenta parte a anexei constituie un ghid general pentru tehnicile de prelevare, utilizat pentru obținerea datelor necesare efectuării analizelor destinate controlului calității, caracterizării calității și la identificarea surselor de poluare a apelor.

Prezenta parte nu conține instrucțiuni amănunțite care se referă la situațiile și metodele de prelevare specifice.

NB.2 DEFINIȚII

Pentru necesitățile prezentei părți a anexei se aplică definițiile următoare, extrase din ISO 6107-2:

NB.2.1 **Probă medie:** Amestec de două sau mai multe probe, intermitent sau continuu, în proporții adecvate, prin care se poate obține valoarea medie a caracteristicilor dorite. Proporțiile probelor sunt în general calculate pornind de la măsurarea timpului sau debitului.

NB.2.2 **Probă instantanee:** Cotă parte prelevată aleatoriu în ceea ce privește timpul și /sau locul) dintr-o masă de apă.

NB.2.3 **Aparat de prelevare:** Aparat utilizat pentru a preleva proba de apă, în mod intermitent sau continuu, în scopul examinării unor caracteristici definite.

NB.2.4 **Prelevare:** Acțiune care constă în luarea unei părți de apă considerată ca reprezentativă, în scopul examinării unor caracteristici definite.

NB.3 DIFERITE TIPURI DE PROBE

NB.3.1 Generalităţi

Pentru a evalua calitatea apei este necesară obţinerea de date analitice, la un moment dat sau într-un interval de timp dat, pornind de la indicatori, cum sunt: conţinutul în substanţe anorganice, în minereuri sau produse chimice dizolvate, în substanţe organice dizolvate, în materii în suspensie în apă şi depuneri de fund dintr-un anumit loc.

Dacă este posibil se efectuează măsurări pe loc pentru a obţine rezultate exacte. În anumite cazuri este convenabil să se recurgă la tehnici de conservare a probei. Se recomandă utilizarea probelor distincte pentru analizele chimice, în funcţie de diferenţele dintre modalităţile şi echipamentele de prelevare şi de manipulare.

Tehnicile de prelevare utilizate variază după situaţii. În capitolul NB.4 sunt descrise diferite moduri de prelevare. Modul de stabilire a programelor de prelevare se face conform anexei NA.

Trebuie diferenţiată prelevarea probelor din apele stătătoare şi din apele curgătoare. Probele instantanee (NB.3.2) şi medii (NB.3.6) sunt utilizabile pentru cele două tipuri de apă. Prelevarea periodică (NB.3.3) şi prelevarea continuă (NB.3.4) se aplică apelor curgătoare, prelevarea în serie(NB.3.5) este mai degrabă aplicabilă apelor stătătoare.

NB.3.2 Probe instantanee.

Probele instantanee sunt probe discrete, în general, prelevate în mod manual, dar putând fi prelevate şi automat, la suprafaţa apelor, la adâncimile stabilite şi la fund.

Firesc, fiecare probă se consideră că este reprezentativă pentru calitatea apei numai în momentul şi în locul de prelevare. O prelevare automată este echivalentă cu o serie de probe punctuale efectuate cu o periodicitate de timp sau de debit prestabilite.

Prelevarea probelor punctuale este recomandată când debitul apei de prelevat nu este uniform, când valorile indicatorilor analizaţi nu sunt constante şi utilizarea unei probe compuse riscă mascarea diferenţelor dintre probe compuse ca urmare a interacţiunilor.

Trebuie, de asemenea, studiate probele punctuale pentru a cerceta existenţa unei eventuale poluări, supravegherea extinderii sale sau, în cazul prelevării automate a probelor discrete, determinarea orei din zi, la care sunt prezenţi poluanţii. De asemenea, aceste probe pot fi prelevate înaintea stabilirii unui program de prelevare mai amănunţit. Când trebuie apreciată

calitatea apei funcție de limitele fixate şi nu referitor la calitatea medie, atunci este indispensabilă studierea probelor instantanee.

NB.3.3 Probe prelevate în mod periodic (discontinuu)

NB.3.3.1 Probe prelevate într-un interval de timp fix (dependente de timp)

Aceste probe sunt prelevate cu ajutorul unui mecanism cronometric destinat pornirii şi opririi prelevării apei într-un interval de timp dat. Un procedeu obişnuit constă în pomparea probei într-o perioadă fixă într-unul sau mai multe recipiente, fiecare având un volum determinat.

NOTA 1 – Indicatorul studiat poate condiționa durata intervalului de timp.

NB.3.3.2 Probe prelevate cu volum constant (dependente de volum)

Aceste probe sunt prelevate atunci când variațiile criteriilor de calitate ale apei şi ale debitului efluentului sunt independente. Prelevarea nu ține seama de timp pentru colectarea volumului de probă stabilit.

NB.3.3.3 Probe prelevate la interval de timp fix (dependente de debit)

Aceste probe sunt prelevate când variațiile criteriilor de calitate ale apei şi ale debitului sunt independente de debitul efluentului. La intervale constante de timp, sunt prelevate probe cu volum variabil, volumul fiind funcție de debit.

NB.3.4 Probe prelevate continuu

NB.3.4.1 Probe prelevate continuu sub debit constant

Probele prelevate prin această metodă conțin toți constituenții prezenți în timpul unei perioade de prelevare date, dar în numeroase cazuri nu furnizează indicații despre variațiile concentrației indicatorilor specifici pentru respectivul interval de timp.

NB.3.4.2 Probe prelevate continuu sub debit variabil

Pentru calitatea globală a apei sunt reprezentative probele proporționale cu debitul. Când debitul şi compoziția variază simultan, o probă proporțională cu debitul permite detectarea variațiilor care nu sunt observabile prin intermediul probelor instantanee, cu condiția ca probele să rămână discrete şi prelevările să fie în număr suficient pentru a permite

liferențierea modificărilor compoziției. În consecință, această metodă de prelevare este mai precisă în apă curgătoare, când debitul şi concentrația poluanților de analizat variază simultan în mod semnificativ.

NB.3.5 Probe prelevate în serie

NB.3.5.1 Probe care refac un profil vertical

Este vorba de o serie de probe prelevate la o adâncime dată a unei mase de apă, într-un loc dat.

NB.3.5.2 Probe care refac un profil orizontal

Este vorba de o serie de probe prelevate la o adâncime dată a unei mase de apă în locuri diferite.

NB.3.6 Probe-medii;

Probele medii pot fi prelevate manual sau automat, oricare ar fi timpul de prelevare ales (depinzând de debit, timp, volum sau loc).

Probele prelevate continuu pot fi amestecate pentru a obține probe medii.

Probele medii furnizează date despre compoziția medie. De aceea se verifică înainte de amestecarea probelor, dacă aceste date sunt reprezentative pentru ceea ce dorim să obținem sau dacă indicatorul studiat nu variază în mod semnificativ pe durata prelevării.

Prelevarea probelor medii este indicată atunci, când valoarea limită fixată corelează cu calitatea medie a apei.

NB.4 DIFERITE TIPURI DE PRELEVARE

Există multiple situații de prelevare. Pentru unele din ele este suficientă o simplă prelevare a probelor punctuale, pe când altele necesită echipamente complexe de prelevare.

NB.5 MATERIAL PENTRU PRELEVARE

NB.5.1 Echipamente

NB.5.1.1 Generalităţi

Liniile directoare existente aici sunt destinate uşurării alegerii echipamentelor pentru aplicaţii generale.

Concentraţia compuşilor chimici (indicatori), a căror analiză permite evaluarea calităţii apei, este variabilă, mergând de la cantităţi mici de ordinul microgramelor sau urme, până la cantităţi mari. Cele mai frecvente probleme puse de aparatele de prelevat şi la recipienţii de prelevare sunt adsorbţia prin pereţi, impurificarea înainte de prelevare din cauza unei spălări inadecvate şi impurificarea probei cu materialul din care sunt constituite acestea.

Recipientele trebuie să protejeze compoziţia probei de pierderile prin adsorbţie, evaporare sau impurificarea cu substanţe străine.

Este recomandat ca recipientul ales, care va servi la prelevarea şi păstrarea probei, să corespundă, de exemplu la următoarele criterii: rezistenţă la temperaturi extreme, rezistenţă mecanică, uşurinţa la închiderea etanş şi la redeschidere, dimensiune, formă, masă, disponibilitate, preţ, posibilitate de curăţire şi de reutilizare etc.

Se recomandă să se ia precauţiile necesare pentru a împiedica îngheţarea probelor, mai ales când recipientele utilizate sunt de sticlă.

Pentru alegerea recipientelor destinate prelevării şi păstrării probelor, în afara caracteristicilor fizice descrise anterior, trebuie să se ţină seama de următoarele criterii, mai ales dacă constituenţii ce urmează a fi analizaţi sunt prezenţi în urme.

a) Contaminarea cea mai redusă posibilă a probei datorată materialului recipientului sau a dopului; acesta poate rezulta, de exemplu, prin dizolvarea compuşilor anorganici din sticlă (mai ales sticlă moale) sau a compuşilor organici şi metalelor prezente în materialele plastice şi elastomeri (capsule de vinil plastifiat, garnituri de neopren).

b) Posibilitatea curăţirii şi tratării pereţilor recipientelor pentru a reduce contaminarea de suprafaţă prin constituenţii în urme, ca metalele grele.

c) Inerţie chimică şi biologică a materialului constituent al recipientului pentru a îndepărta sau reduce reacţiile dintre constituenţii probei şi recipient.

d) Recipientele pot fi, de asemenea, surse de erori, datorită adsorbției ıbstanțelor de analizat. Acest fenomen este sensibil în special în cazul :melor de metale.

NOTA 2 – Se recomandă solicitarea avizului amănunțit al analistului espre alegerea finală a recipientelor destinați prelevării şi păstrării probei.

NB.5.1.2 Conducte de prelevare

Conductele de prelevare sunt utilizate în general în timpul ırelevărilor automate pentru a aduce probele în mod continuu la ınalizatoare sau înregistratoare. În perioade de tranzit se poate considera ıroba ca fiind păstrată într-un recipient cu aceeaşi compoziție ca şi a :onductei. Recomandarea în legătură cu alegerea materialului pentru recipient trebuie aplicată de asemenea şi conductelor de prelevare.

NB.5.2 Diferite tipuri de recipiente pentru prelevare

NB.5.2.1 Generalități

Se recomandă utilizarea flacoanelor de polietilenă sau sticlă borosilicată pentru prelevarea clasică în vederea determinării parametrilor fizico-chimici din apele naturale. Se recomandă utilizarea materialelor care au o inerție chimică mare, de exemplu, politetrafluoretilenă (PTFE), dar costul lor este adesea prea ridicat pentru determinări curente. Flacoanele cu dop înşurubat şi flacoanele cu gât larg sau îngust trebuie prevăzute cu dopuri, capace din material plastic inerte sau dopuri din sticlă şlefuite (sensibile la gripare în prezența soluțiilor alcaline). Dacă probele sunt transportate într-o cutie pentru a fi analizate în laborator, se recomandă să se realizeze capacul cutiei în aşa fel încât să evite desfacerea dopurilor, pentru a preîntâmpina vărsarea conținutului şi/sau contaminarea.

NB.5.3 Material de prelevare pentru analize

NB.5.3.1 Introducere

Pentru analizele specificate şi pentru repetări trebuie prelevat un volum suficient de probă. Probele cu volum prea mic riscă să nu fie reprezentative şi de asemenea se ridică probleme de adsorbție din cauza valorii relativ scăzute a raportului volum/suprafață.

Un prelevator eficient trebuie să aibă în mod normal următoarele caracteristici:

a) timpul de contact cu proba să fie cât mai scurt posibil;

b) utilizarea materialelor care nu induc contaminare;

c) o structură constructivă simplă care să permită o spălare uşoară: suprafeţe drepte, fără elemente(de exemplu, coturi) care să perturbe curgerea, de asemenea, cât mai puţin posibili robineţi sau vane. Este recomandabilă verificarea sistemului de prelevare pentru a se evita introducerea unor erori;

d) structura să fie adecvată tipului de probă de analizat.

NB.5.3.2 Material pentru prelevare instantanee

NB.5.3.2.1 Generalităţi

Probele instantanee sunt prelevate în general în mod manual în condiţiile descrise la NB.3.2. Echipamentul cel mai simplu pentru a preleva probe la suprafaţă este format dintr-un păhărel sau un flacon cu gâtul larg, scufundat în masa apei şi scos după umplere.

NB.5.3.2.2 Material pentru prelevare a probelor instantanee la adâncime determinată

În practică, se scufundă în masa apei un flacon închis. La o adâncime determinată se scoate dopul, flaconul se umple, după care este ridicat. Trebuie luată în consideraţie acţiunea aerului sau a altor gaze, deoarece ea poate altera indicatorii studiaţi. Există flacoane de prelevare speciale care permit evitarea acestor probleme (de exemplu, flacoane cu evacuare).

Un cilindru gradat de sticlă, de material plastic sau de oţel inoxidabil, deschis la ambele extremităţi, poate fi scufundat în masa de apă stratificată pentru a obţine profilul vertical al masei de apă. După prelevare cilindrul este închis la cele două extremităţi şi apoi readus la suprafaţă (flaconul de prelevare este acţionat de la distanţă).

NB.5.3.2.3 Vase de prelevare

Vasele de prelevare sunt asemănătoare materialelor pentru evacuarea solului. În mod obişnuit sunt dirijate cu ajutorul unui lanţ, fiind coborâte în locul de prelevare dinainte stabilit şi se obţine o probă medie, relativ masică. Proba rezultată este mai bine definită în raport cu locul de prelevare decât atunci când se utilizează o benă de prelevare.

NB.5.3.2.4 Sonde

Când informaţia căutată se referă la profilul vertical al sedimentelor, se utilizează sondele. Chiar dacă proba are o rezistenţă mecanică bună, este recomandabil să se extragă cu precauţie din dispozitivul de sondare pentru a păstra integritatea sa longitudinală.

NB.5.3.3 Material de prelevare automat

Diferite tipuri de aparate de prelevare, adesea cu un grad de automatizare, au fost comercializate de diverşi fabricanţi. Deşi standardizarea lor nu face obiectul prezentei părţi a anexei, criteriile care permit alegerea materialului adecvat sunt indicate în anexa NC. Este necesar să se prevadă sisteme de protecţie, de curăţire, de încălzire şi de răcire etc.

Există în principal două tipuri de prelevare automate, dependente de timp şi de volum. Aparate de prelevare dependente de timp prelevează probe discrete compuse sau continue, fără a ţine cont de variaţiile debitului, în timp ce aparatele de prelevare dependente de volum efectuează acelcaşi prelevări, ţinând cont de variaţiile debitului. Alegerea unei metode depinde de obiectivul analizei.

Există modele complexe de aparate de prelevare automate, capabile, de exemplu, să distribuie probele în flacoane confecţionate din diferite materiale şi care conţin diferiţi agenţi de conservare.

Se pot utiliza pentru a acţiona dispozitivele automate de prelevare sonde instrumentale, servind, de exemplu, la supravegherea sau controlul debitului râurilor.

În anumite circumstanţe, mai ales atunci când se urmăreşte determinarea substanţelor prezente sub formă de urme, este necesară prelevarea unui volum foarte mare de apă. Sistemele cele mai utilizate în acest caz sunt cele care asigură concentraţia in situ a substanţei de analizat. Sistemele de acest tip merg de la centrifuge, care permit prelevarea în mod continuu a răşinilor macroreticulare şi la aparate cu rezervor, destinate prelevării micropoluanţilor organici.

În perioadele foarte reci, este important în special să se supravegheze buna funcţionare a dispozitivelor de prelevare şi a materialelor asociate.

NB.6 IDENTIFICARE ŞI ÎNREGISTRARE

NB.6.1 Generalităţi

Originea probei şi condiţiile de prelevare trebuie notate şi inscripţionate pe flacon de îndată ce a fost umplut. O analiză a apei nu este valoroasă, dacă nu este însoţită de informaţii amănunţite despre probă.

Trebuie inclus într-un raport alăturat probei eventualele rezultate ale analizelor efectuate pe teren. Întotdeauna, în momentul prelevării probei, trebuie să se utilizeze etichete şi formulare.

NB.6.2 Buletin de prelevare

Buletinul de prelevare trebuie să conțină următoarele informații:

a) amplasamentul (toponimia) locului de prelevare, cu coordonate şi cu toate indicațiile importante;

b) informații amănunțite despre punctul de prelevare;

c) data prelevării;

d) metoda de prelevare utilizată;

e) durata prelevării;

f) numele persoanei care a efectuat prelevarea;

g) condițiile meteorologice;

h) felul retratării efectuat;

i) agenți de conservare sau stabilizare utilizați;

j) date colectate pe teren.

Anexa NC
(informativă)

CARACTERISTICI RECOMANDATE PENTRU MATERIALE DE PRELEVARE AUTOMATĂ

Lista care urmează are rolul unui ghid pentru conceperea sau alegerea materialelor de prelevare automată sau pentru elementele componente ale sistemului de prelevare. Revine utilizatorului sarcina să determine importanța fiecărei caracteristici în funcție de necesitățile legate de fiecare caz particular.

a) Construcție robustă şi număr de componente funcționale (în special electrice) cât mai redus posibil.

b) Numărul părților expuse la apă sau imersate, cât mai redus posibil.

c) Rezistența la apă şi coroziune.

d) Concepție relativ simplă, întreținere şi manipulare uşoară.

e) Golire uşoară a recipienților şi a conductelor înaintea luării unei probe.

f) Absența riscului colmatării de către particulele solide. Se poate, de exemplu, orienta o conductă flexibilă de prelevare spre amonte realizând un unghi astfel, încât atunci când capul prelevatorului începe să obstrucționeze conducta, să se orienteze spre aval până când particulele care obstrucționează să fie antrenate prin flux.

g) Exactitatea volumului eliberat.

h) O bună corelație cu datele analitice obținute prin prelevare manuală.

i) Uşurință în demontare, curățire şi reasamblarea recipientului.

j) în cazul prelevării separate probele discrete prelevate trebuie să aibă 0,5 l. Păstrarea tuturor probelor în semiîntuneric. Pentru probele termolabile sau instabile în timp posibilitatea păstrării la 4°C timp de cel puțin 24 h la o temperatură ambiantă ce poate ajunge la 40°.

k) Pentru aparatele de prelevare portabile: închiderea totală, greutate mică, rezistența la intemperii, posibilitatea funcționării în condiții diferite ale ambiantului.

l) Posibilitatea prelevării de probe proporționale cu debitul şi/sau probe compuse în funcție de timp.

m) Viteza de intrare a lichidului să fie reglabilă pentru a se evita separarea fazelor, dacă este necesar.

n) Diametrul interior al orificiului de intrare să fie cel puțin egal cu 12 mm şi echipat cu o sită care să împiedice colmatajul şi cumularea particulelor solide.

o) Posibilitatea distribuirii mai multor cote părți în butelii separate.

p) Pentru prelevarea pe teren, posibilitatea de a funcționa în curent continuu/alternativ. Se recomandă ca puterea curentului continuu să permită prelevări timp de la o oră până la 120 ore de funcționare. Dacă trebuie asigurată protecția antiexplozie, în acest caz se prevede un sistem pneumatic şi elemente de control.

SM SR EN 25667-2:2007

S T A N D A R D M O L D O V E A N

Calitatea apei

PRELEVARE

Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău
16.02.08

CSM 13.060.01

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR EN 25667-2:2007
Mai 2007

Calitatea apei
PRELEVARE
Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

IDT SR EN 25667-2:2002

Water quality. Sampling.
Part 2: Guidance on sampling techniques

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Apă, calitate, prelevare, material de prelevare. condiţie generală

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR EN 25667-2:2002 „Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO și CEN.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Качество воды. Отбор проб. Часть 2: Общее руководство для техники отбора проб

Notă națională

N1 Pentru standardele la care se face referire în prezentul standard există următoarele standarde naționale corespunzătoare:

ISO 5667-1:1980	IDT	SM SR EN 25667-1:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
ISO 6107-2:1989	IDT	SM SR ISO 6107-2:2005 Calitatea apei. Vocabular. Partea 2

N2 Standardele ISO 5667-3, ISO 7828 şi ISO 8265, pentru care nu există standarde naționale corespunzătoare, se utilizează împreună cu prezentul standard. Aceste standarde pot fi consultate la Institutul Național de Standardizare şi Metrologie.

ICS 13.060.01

SR EN 25667-2
ISO 5667-2

Septembrie 2002

STANDARD ROMÂN

Indice de clasificare R 30

Calitatea apei
PRELEVARE
Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

Water quality – Sampling – Part 2: Guidance on sampling techniques

Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage

APROBARE	Aprobat de Directorul General al ASRO la 23 septembrie 2002 Standardul european EN 25667-2:1993 are statutul unui standard român
CORESPONDENȚĂ	Acest standard este identic cu standardul european EN 25667-2:1993 This standard is identical with the European Standard EN 25667-2:1993 La présente norme est identique à la Norme européenne EN 25667-2:1993
DESCRIPTORI TIT	Apă, calitate, prelevare, material de prelevare, condiție generală

ASOCIAȚIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO),
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
Direcția generală: Tel. + 40 1 211 32 96, Fax + 40 1 210 08 33
Direcția Standardizare: Tel. + 40 1 310 43 08, 40 1 310 43 09, + 40 1 3124744, Fax + 40 1 315 58 70

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO

Preambul național

Acest standard reprezintă versiunea română a textului în limba franceză a standardului european EN 25667-2:1993.

Standardul european EN 25667-2:1993 a adoptat fără modificări standardul internațional ISO 5667-2:1991.

STANDARD EUROPEAN
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM
EUROPEAN STANDARD

EN 25667-2

Mai 1993

CZU 628.1/.3:620.113:543.05

Descriptori: Apă, calitate, prelevare, material de prelevare, condiție generală

Versiunea română

Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare
(ISO 5667-2:1991)

Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage (ISO 5667-2:1991)

Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-2:1991)

Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on sampling techniques (ISO 5667-2:1991)

Acest standard reprezintă versiunea română a standardului european EN 25667-2:1993. Standardul a fost tradus de ASRO, are acelaşi statut ca şi versiunile oficiale şi a fost publicat cu permisiunea CEN.

Acest standard european a fost adoptat de CEN la 1993-05-14.

Membrii CEN sunt obligați să respecte Regulamentul Intern CEN/CENELEC care stipulează condițiile în care acestui standard european i se atribuie statutul de standard național, fără nici o modificare.

Listele actualizate şi referințele bibliografice referitoare la aceste standarde naționale pot fi obținute de la Secretariatul Central sau de la orice membru CEN, pe bază de cerere.

Acest standard european există în trei versiuni oficiale (engleză, franceză, germană). O versiune în oricare altă limbă, realizată prin traducerea sub responsabilitatea unui membru CEN, în limba sa națională şi notificată Secretariatului Central, are acelaşi statut ca şi versiunile oficiale

Membrii CEN sunt organisme naționale de standardizare din: Austria, Belgia, Danemarca, Elveția, Finlanda, Franța, Germania, Grecia, Irlanda, Islanda, Italia, Luxemburg, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, Portugalia, Spania şi Suedia.

CEN

COMITETUL EUROPEAN DE STANDARDIZARE
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitte für Normung
European Committee for Standardization

Secretariat Central: rue de Stassart 35, B-1050 Bruxelles

© 1993 CEN - Toate drepturile de reproducere sunt rezervate membrilor CEN

ICS 13.060.01

STANDARD ROMÂN
AMENDAMENT

SR ISO 5667-2/A99

Septembrie 2002
Indice de clasificare R 30

APROBARE | Aprobat de Directorul General al ASRO la 23 septembrie 2002

ADOPTAREA STANDARDULUI EUROPEAN EN 25667-2:1993

Standardul internațional ISO 5667-2:1991 a fost adoptat de CEN ca standard european. Acest amendament adoptă standardul european EN 25667-2:1993 ca standard român prin modificarea SR ISO 5667-2:1998.

MODIFICARE:

1 Pagina de titlu

Pagina de titlu a SR ISO 5667-2:1998 se anulează şi se înlocuieşte cu pagina de titlu anexată.

2 Preambulul național

Textul preambulului național se completează cu textul:

"Standardul internațional ISO 5667-2:1991 a fost adoptat de CEN ca standard european EN 25667-2:1993. În consecință, prin adoptarea standardului european ca standard român, indicativul standardului român se modifică în SR EN 25667-2:2002. Orice referință la SR ISO 5667-2:1998 trebuie să fie citită ca referință la SR EN 25667-2:2002."

3 Pagina de titlu şi preambulul standardului european

Imediat după pagina conținând preambulul național, se inserează pagina de titlu şi preambulul standardului european, anexate.

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, prelevare, material de prelevare, condiție generală

ASOCIAȚIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO),
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
Direcția generală: Tel. + 40 1 211 32 96, Fax + 40 1 210 08 33
Direcția Standardizare: Tel. + 40 1 310 43 08 ,+ 40 1 310 43 09, + 40 1 3124744 Fax + 40 1 315 58 70

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO

ICS 13.060.01

IRS
STANDARD ROMAN

SR ISO 5667-2

Decembrie 1998
Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI - PRELEVARE
Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

IDT ISO 5667-2:1991

Water quality - Sampling -
Part 2: Guidance on of sampling techniques

Qualite de l'eau - Echantillonnage -
Partie 2: Guide general sur les techniques d'echantillonnage

APROBARE | Aprobat de Directorul General al IRS la 2 Decembrie 1997

CORESPONDENȚĂ | Prezentul standard este identic cu Standardul Internațional ISO 5667-2:1991, Calitatea apei - Prelevare - Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

This standard is identical with the International Standard ISO 5667-2:1991, Water quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques

Cette norme est identique à la Norme Internationale ISO 5667-2:1991, Qualite de l'eau - Echantillonnage - Partie 2: Guide general sur les techniques d'echantillonnage

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, prelevare, material de prelevare, condiție generală

INSTITUTUL ROMAN DE STANDARDIZARE (IRS), str. J.L.Calderon 13 - 70201, Bucureşti
TP (401) 615.58.70; (401) 211.32.96; TF (401) 210.08.33

© IRS Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații și prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

PREAMBUL NAȚIONAL

Prezentul standard reprezintă traducerea versiunii franceze a ISO 5667-2:1991.
Versiunea în limba română a fost recunoscută de ISO ca având aceeaşi valabilitate cu versiunea oficială.
Pentru standardele internaționale la care se face referire există următoarele standarde române:

ISO 5667-1:1980, Calitatea apei - Prelevare - Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare	IDT	SR ISO 5667-1:1998 Calitatea apei - Prelevare - Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
ISO 5667-3:1985, Calitatea apei - Prelevare - Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor	IDT	SR ISO 5667-3: *) Calitatea apei - Prelevare - Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor
ISO 6107-2:1989 Calitatea apei - Vocabular - Partea 2	IDT	SR ISO 6107-2: 1997 Calitatea apei - Vocabular - Partea 2
ISO 7828:1985 Calitatea apei - Metode pentru prelevări biologice - Ghid pentru prelevarea macro-nevertebratelor bentice cu minciocul		
ISO 8265:1988 Calitatea apei - Concepție şi utilizarea eşantioanelor de macro - vertebrate pe substrat stâncos în ape dulci puțin adânci		

Standardele internaționale ISO 7828 şi ISO 8265 se utilizează împreună cu prezentul standard.

Cuvintele "standard internațional" din prezentul standard, trebuie citite "standard român".

*) În curs de elaborare

Versiunea română

Calitatea apei - Prelevare - Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare

PREAMBUL

ISO (Organizaţia Internaţională de Standardizare) este o federaţie mondială a organismelor naţionale de standardizare (comitete membre ale ISO). Elaborarea standardelor internaţionale este în general încredinţată comitetelor tehnice ale ISO. Fiecare comitet membru interesat într-o tematică pentru care a fost creat un comitet tehnic are dreptul de a face parte din acel comitet. Organizaţiile internaţionale, guvernamentale şi neguvernamentale, care întreţin legături cu ISO, participă de asemenea la lucrări.

Proiectele de standarde internaţionale adoptate de comitetele tehnice sunt supuse aprobării comitetelor membre pentru vot. Publicarea lor drept standarde internaţionale implică aprobarea a cel puţin 75% din comitetele membre care au votat.

Standardul Internaţional ISO 5607-2 a fost elaborat de Comitetul Tehnic ISO/TC 147, *Calitatea apei.*

Această a doua ediţie anulează şi înlocuieşte prima ediţie (ISO 5667-2:1982), al cărei capitol 3 a fost redus în mare parte, paragraful 5.4 a fost suprimat şi restul textului adus la zi.

ISO 5667 cuprinde părţile următoare, prezentate sub titlul general Calitatea apei - Prelevare:

- Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
- Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare
- Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor
- Partea 4: Ghid pentru prelevarea apelor din lacuri naturale şi lacuri artificiale
- Partea 5: Ghid pentru prelevarea apei potabile şi a apei utilizate în industria alimentară şi de băuturi
- Partea 6: Ghid pentru prelevarea probelor din râuri şi din cursuri de apă
- Partea 7: Ghid general de prelevare a apei şi aburului din instalaţiile de cazane
- Partea 8: Ghid general pentru prelevarea depunerilor umede
- Partea 9: Ghid general pentru prelevarea apelor marine
- Partea 10: Ghid general pentru prelevarea apelor uzate (DIS distribuit numai în versiune engleză)
- Partea 11: Ghid general pentru prelevarea apelor subterane (DIS distribuit numai în versiune engleză)
- Partea 12: Ghid general pentru prelevarea apelor de răcire industrială
- Partea 13: Ghid general pentru prelevarea nămolurilor şi sedimentelor

Anexa A face parte integrantă din prezenta parte a ISO 5667.

INTRODUCERE

ISO 5667 este publicat în mai multe părţi. Primele trei părţi au un caracter general şi trebuie utilizate împreună. Alte părţi publicate sunt:

Partea 4: Ghid pentru prelevarea apelor din lacuri naturale şi lacuri artificiale
Partea 5: Ghid pentru prelevarea apei potabile şi a apei utilizată în industria alimentară şi de băuturi
Partea 6: Ghid pentru prelevarea probelor din râuri şi din cursuri de apă.

Alte părţi care se referă la prelevarea apelor uzate, a apelor de precipitaţie, a apelor marine, a apelor industriale, a nămolurilor şi sedimentelor sunt în curs de elaborare.

1 DOMENIU DE APLICARE

Prezenta parte a ISO 5667 constituie un ghid general pentru tehnicile de prelevare de utilizat pentru obţinerea datelor necesare efectuării analizelor destinate controlului calităţii, caracterizării calităţii şi la identificarea surselor de poluare a apelor.

Prezenta parte nu conţine instrucţiuni amănunţite care se referă la situaţiile şi metodele de prelevare specifice.

2 REFERINŢE

Aceste standarde în urma referinţei care se face la ele sunt valabile pentru ISO 5667. În momentul publicării ediţiile indicate mai jos erau în vigoare. Toate standardele sunt supuse revizuirii şi părţile care au acorduri bazate pe prezenta parte a ISO 5667 sunt invitate să caute posibilitatea aplicării celor mai recente ediţii ale standardelor indicate mai jos. Membrii CEI şi ISO posedă catalogul standardelor internaţionale în vigoare la un moment dat.

ISO 5667-1:1980	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 - Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage
ISO 5667-3:1985	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 - Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons
ISO 6107-2:1989	Qualité de l'eau - Vocabulaire - Partie 2.
ISO 7828:1985	Qualité de l'eau - Méthodes d'échantillonnage biologique - Guide pour le prélèvement des macro-invertébrés benthiques à l'équisette
ISO 8265:1988	Qualité de l'eau - Conception et utilisation des échantillonneurs de macro-invertébrés benthique sur substrat rocailleux dans les eaux douces peu profondes.

3 DEFINIŢII

Pentru necesităţile prezentei părţi a ISO 5667 se aplică definiţiile următoare, extrase din ISO 6107-2:

3.1 probă medie: Amestec, realizat continuu sau discontinuu în proporţii adecvate, a două sau mai multe probe sau cote părţi de probe, prin care se poate obţine valoarea medie a caracteristicii studiate. Proporţiile probelor sunt în general calculate pornind de la măsurarea timpului sau debitului.

3.2 probă instantanee (momentană): Cotă parte prelevată aleator (în ceea ce priveşte timpul şi/sau locul) dintr-o masă de apă.

3.3 aparat de prelevare: Aparat utilizat pentru a preleva probe de apă, în mod intermitent sau continuu, în scopul examinării unor caracteristici definite.

3.4 prelevare: Acţiune care constă în luarea unei părţi de apă considerată ca reprezentativă, în scopul examinării unor caracteristici definite.

4 DIFERITE TIPURI DE PROBE

4.1 Generalităţi

Pentru a evalua calitatea apei este necesară obţinerea de date analitice, la un moment dat sau într-un interval de timp dat, pornind de la indicatori, cum sunt: conţinutul în substanţe anorganice, în minereuri sau

produse chimice dizolvate, în gaze dizolvate, în substanţe organice dizolvate, în materii în suspensie în a şi depuneri de fund dintr-un anumit loc.

Pentru anumiţi indicatori, de exemplu concentraţia în gaze dizolvate, dacă este posibil se efectuea măsurări pe loc pentru a obţine rezultate exacte. În anumite cazuri este convenabil să se recurgă la teh de conservare a probei (a se vedea ISO 5667-3).

Se recomandă utilizarea probelor distincte pentru analizele chimice, microbiologice şi biologice, în funcţie diferenţele dintre modalităţile şi echipamentele de prelevare şi de manipulare.

Tehnicile de prelevare utilizate variază după situaţii. În capitolul 5 sunt descrise diferite moduri de preleva Modul de stabilire a programelor de prelevare se face conform ISO 5667-1.

Trebuie diferenţiată prelevarea probelor din apele stătătoare şi din apele curgătoare. Probele instantan (4.2) şi medii (4.6) sunt utilizabile pentru cele două tipuri de apă. Prelevarea periodică (4.3) şi prelevar continuă (4.4) se aplică apelor curgătoare, prelevarea în serie (4.5) este mai degrabă aplicabilă ape stătătoare.

4.2 Probe instantanee

Probele instantanee sunt probe discrete, în general, prelevate în mod manual, dar putând fi prelevate automat, la suprafaţa apelor, la adâncimile stabilite şi la fund.

Firesc, fiecare probă se consideră că este reprezentativă pentru calitatea apei numai în momentul şi în loc de prelevare. O prelevare automată este echivalentă cu o serie de probe punctuale efectuate cu periodicitate de timp sau de debit prestabilite.

Prelevarea probelor punctuale este recomandată când debitul apei de prelevat nu este uniform, când valor indicatorilor analizaţi nu sunt constante şi utilizarea unei probe compuse riscă mascarea diferenţelor dint probe compuse ca urmare a interacţiunilor.

Trebuie de asemenea studiate probele punctuale pentru a cerceta existenţa unei eventuale poluă supravegherea extinderii sale sau, în cazul prelevării automate a probelor discrete, determinarea orei din zi care sunt prezenţi poluanţii. De asemenea, aceste probe pot fi prelevate înaintea stabilirii unui program d prelevare mai amănunţit. Când trebuie apreciată calitatea apei funcţie de limitele fixate şi nu referitor calitatea medie atunci este indispensabilă studierea probelor instantanee.

Prelevarea probelor instantanee este recomandată pentru determinarea indicatorilor instabili ca: concentraţ în gaze dizolvate, concentraţia în clor rezidual şi concentraţia în sulfuri solubile.

4.3 Probe prelevate în mod periodic (discontinuu)

4.3.1 Probe prelevate într-un interval de timp fix (dependente de timp)

Aceste probe sunt prelevate cu ajutorul unui mecanism cronometric destinat porniri şi opririi prelevării ap într-un interval de timp dat. Un procedeu obişnuit constă în pomparea probei într-o perioadă fixă într-unul sa mai multe recipiente, fiecare având un volum determinat.

NOTA 1 - Indicatorul studiat poate condiţiona durata intervalului de timp.

4.3.2 Probe prelevate cu volum constant (dependente de volum)

Aceste probe sunt prelevate atunci când variaţiile criteriilor de calitate ale apei şi ale debitului efluentului sur independente. Prelevarea nu ţine seama de timp pentru colectarea volumului de probă stabilit.

4.3.3 Probe prelevate la interval de timp fix (dependente de debit)

Aceste probe sunt prelevate când variaţiile criteriilor de calitate ale apei şi ale debitului sunt independente d debitul efluentului. La intervale constante de timp, sunt prelevate probe cu volum variabil, volumul fiind funcţi de debit

4.4 Probe prelevate continuu

4.4.1 Probe prelevate continuu sub debit constant

Probele prelevate prin această metodă conţin toţi constituenţii prezenţi în timpul unei perioade de prelevare date, dar în numeroase cazuri nu furnizează indicaţii despre variaţiile concentraţiei indicatorilor specifici pentru respectivul interval de timp.

4.4.2 Probe prelevate continuu sub debit variabil

Pentru calitatea globală a apei sunt reprezentative probele proporţionale cu debitul. Când debitul şi compoziţia variază simultan, o probă proporţională cu debitul permite detectarea variaţiilor care nu sunt observabile prin intermediul probelor instantanee cu condiţia ca probele să rămână discrete şi prelevările să fie în număr suficient pentru a permite diferenţierea modificărilor compoziţiei. În consecinţă, această metodă de prelevare este mai precisă în apă curgătoare când debitul şi concentraţia poluanţilor de analizat variază simultan în mod semnificativ.

4.5 Probe prelevate în serie

4.5.1 Probe care refac un profil vertical

Este vorba de o serie de probe prelevate la o adâncime dată a unei mase de apă, într-un loc dat.

4.5.2 Probe care refac un profil orizontal

Este vorba de o serie de probe prelevate la o adâncime dată a unei mase de apă în locuri diferite.

4.6 Probe medii

Probele medii pot fi prelevate manual sau automat, oricare ar fi timpul de prelevare ales (depinzând de debit, timp, volum sau loc).

Probele prelevate continuu pot fi amestecate pentru a obţine probe medii.

Probele medii furnizează date despre compoziţia medie. De aceea se verifică înainte de amestecarea probelor dacă aceste date sunt reprezentative pentru ceea ce dorim să obţinem, sau că indicatorul studiat nu variază în mod semnificativ pe durata prelevării.

Prelevarea probelor medii este indicată atunci când valoarea limită fixată se corelează cu calitatea medie a apei.

4.7 Probe de volum mare

Unele metode de analiză a anumitor indicatori necesită prelevarea unor volume mari de probe, de la 50 l la mai mulţi metri cubi. Acesta este cazul, de exemplu, la analiza pesticidelor şi a anumitor microorganisme, a căror cultură nu este posibilă. Probele pot fi prelevate prin metode clasice evitând posibilele contaminări ale recipientului sau rezervorului de colectare sau trecând un volum determinat printr-un cartuş de absorbţie sau printr-un filtru, în funcţie de indicatorul urmărit. De exemplu, se utilizează un cartuş schimbător de ioni sau de cărbune activ pentru probele destinate analizei conţinutului de pesticide, în timp ce pentru cercetarea cryptosporidiumului se utilizează un filtru de polipropilenă cu porozitate egală 1 µm.

În acest caz, detaliile asupra modului de lucru utilizat depind de natura apei analizate şi de indicatorul studiat. În cazul conductelor sub presiune, se utilizează un robinet de detentă pentru reglarea debitului ce traversează cartuşul sau filtrul, iar pentru studiul mai multor indicatori se plasează o pompă în aval de filtru sau de cartuş şi de volumetru. Dacă substanţa analizată este volatilă, trebuie plasată pompa cât mai aproape posibil de punctul de prelevare, volumetrul rămânând instalat în aval de filtru sau de cartuş. Dacă prelevarea este efectuată pe ape tulburi care conţin materii în suspensie capabile să obtureze filtrul sau cartuşul sau dacă cantitatea substanţei ce trebuie analizată depăşeşte capacitatea celui mai mare filtru sau cartuş disponibil, se recomandă să se utilizeze o serie de filtre sau cartuşe montate în paralel cu bateriile de

robinete de la intrare şi ieşire. Fluxul trebuie mai întâi dirijat spre un filtru sau un cartuş, celelalte fiind în afar circuitului apei, iar când debitul se micşorează sensibil se dirijează spre un nou filtru sau cartuş. Dacă exist riscul supraîncărcării filtrului sau cartuşului, trebuie deschis robinetul de intrare următor în serie al unui no filtru sau cartuş, înainte ca primul filtru să ajungă la saturaţie, după care acesta se închide. După ce au fos utilizate mai multe filtre sau cartuşe, trebuie efectuat un tratament global, iar proba se consideră ca fiin compusă. Dacă apele strânse la ieşirea unui astfel de sistem de prelevare sunt recirculate în masa ap asupra căreia se efectuează prelevarea este foarte important ca revărsarea să se facă suficient de depart faţă de punctul de prelevare pentru a nu influenţa prelevarea următoare.

5 DIFERITE TIPURI DE PRELEVARE

Există multiple situaţii de prelevare. Pentru unele din ele, este suficientă o simplă prelevare a probelo punctuale, pe când altele necesită echipamente complexe de prelevare.
Diferitele tipuri de prelevare sunt studiate amănunţit în ISO 5667-4 şi în părţile următoare ale lui ISO 5667, ş trebuie să se facă referire la aceste standarde internaţionale ori de câte ori este cazul. Lista cu părţil ISO 5667 publicate la această dată şi cele în curs de elaborare este prezentată în preambul.

6 MATERIAL PENTRU PRELEVARE

6.1 Echipamente

6.1.1 Generalităţi

Pentru situaţii specifice de prelevare, trebuie să se facă referire la ISO 5667-3; liniile directoare existente aic sunt destinate uşurării alegerii echipamentelor pentru aplicaţii generale. Concentraţia compuşilor chimic (indicatori) a căror analiză permite evaluarea calităţii apei, este variabilă, mergând de la cantităţi mici d ordinul microgramelor sau urme, până la cantităţi mari. Cele mai frecvente probleme puse de aparatele d prelevare şi la recipientele de prelevare sunt adsorbţia prin pereţi, impurificarea înainte de prelevare di cauza unei spălări inadecvate şi impurificarea probei cu materialul din care sunt constituite acestea.

Recipientele trebuie să protejeze compoziţia probei de pierderile prin adsorbţie, evaporare sau impurificării c substanţe străine.

Este recomandat ca recipientul ales, care va servi la prelevarea şi păstrarea probei să corespundă, d exemplu la următoarele criterii: rezistenţa la temperaturi extreme, rezistenţă mecanică, uşurinţa la închidere etanşe şi la redeschidere, dimensiune, formă, masă, disponibilitate, preţ, posibilitate de curăţare şi d reutilizare etc.

Se recomandă să se ia precauţiile necesare pentru a împiedica îngheţarea probelor, mai ales câ recipientele utilizate sunt de sticlă. Se recomandă de asemenea utilizarea de polietilenă de înaltă densitat pentru determinarea siliciului, a sodiului, a clorurilor şi la determinarea alcalinităţii totale, a conductanţe specifice, pH-ului şi a durităţii apei. Pentru materialele fotosensibile, se recomandă utilizarea sticlei inactinice iar utilizarea oţelului inoxidabil este recomandată pentru probele care au temperaturi şi/sau presiuni ridicat sau pentru detectarea urmelor de substanţe organice.

Pentru compuşii organici şi speciile biologice se recomandă flacoane de sticlă, iar pentru radionucliz recipiente de material plastic. De reţinut că materialele de prelevare sunt dotate adesea cu garnituri d neopren şi robinete unse cu ulei. Aceste materiale nu trebuie folosite la prelevările pentru analizele organic sau microbiologice.

Pentru alegerea recipientelor destinate prelevării şi păstrării probelor, în afara caracteristicilor fizice descris anterior, trebuie să se ţină seama de următoarele criterii, mai ales dacă constituenţii ce urmează a fi analiza sunt prezenţi în urme

a) Contaminarea cea mai redusă posibilă a probei datorată materialului recipientului sau a dopului: acest poate rezulta de exemplu prin dizolvarea compuşilor anorganici din sticlă (mai ales sticlă moale) sau a

compuşilor organici şi metalelor prezente în materialele plastice şi elastomeri (capsule de vinil plastifiat, garnituri de neopren).

b) Posibilitatea curăţării şi tratării pereţilor recipientelor pentru a reduce contaminarea de suprafaţă prin constituenţii în urme, ca metalele grele sau radionuclizi.

c) Inerţie chimică şi biologică a materialului constituent al recipientului pentru a îndepărta sau reduce reacţiile dintre constituenţii probei şi recipient.

d) Recipientele pot fi de asemenea surse de erori, datorită adsorbţiei substanţelor de analizat. Acest fenomen, este sensibil în special în cazul urmelor de metale, dar poate falsifica de asemenea determinarea altor substanţe ca detergenţi, pesticide, fosfaţi.

NOTA 2 - Se recomandă solicitarea avizului amănunţit al analistului despre alegerea finală a recipientelor destinate prelevării şi păstrării probei.

6.1.2 Conducte de prelevare

Conductele de prelevare sunt utilizate în general în timpul prelevărilor automate pentru a aduce probele în mod continuu la analizatoare sau înregistratoare. În perioade de tranzit se poate considera proba ca fiind păstrată într-un recipient cu aceeaşi compoziţie ca şi a conductei. Recomandarea în legătură cu alegerea materialului pentru recipient trebuie aplicată de asemenea şi conductelor de prelevare.

6.2 Diferite tipuri de recipiente pentru prelevare

6.2.1 Generalităţi

Se recomandă utilizarea flacoanelor de polietilenă sau de sticlă borosilicatică pentru prelevarea clasică în vederea determinării parametrilor fizico-chimici din apele naturale. Se recomandă utilizarea materialelor care au o inerţie chimică mare, de exemplu politetrafluoroetilenă (PTFE), dar costul lor este adesea prea ridicat pentru determinări curente. Flacoanele cu dop înşurubat şi flacoanele cu gât larg sau îngust trebuie prevăzute cu dopuri, capace de material plastic inerte sau dopuri din sticlă şlefuite (sensibile la gripare în prezenţa soluţiilor alcaline). Dacă probele sunt transportate într-o cutie pentru a fi analizate în laborator, se recomandă să se realizeze capacul cutiei în aşa fel încât să se evite desfacerea dopurilor, pentru a preîntâmpina vărsarea conţinutului şi/sau contaminarea.

6.2.2 Recipiente pentru prelevări speciale

Faţă de precauţiile deja menţionate, trebuie prevăzută protecţia împotriva luminii pentru păstrarea probelor care conţin materialele fotosensibile, inclusiv algele. În acest caz este recomandabilă utilizarea recipientelor fabricate dintr-un material opac sau de sticlă inactinică, iar pentru depozitare pe timp îndelungat este necesară păstrarea într-o cutie etanşă care să protejeze împotriva luminii. Prelevarea şi analizarea probelor care conţin gaze dizolvate şi deci susceptibile de alterarea în contact cu aerul, ridică o problemă deosebită. Este necesar să se utilizeze dopuri conice de sticlă, pentru a închide flacoanele cu gât îngust utilizate pentru măsurarea consumului biochimic de oxigen (CBO), pentru a reduce la minimum pătrunderea aerului şi deci să se ia măsuri de sigilare speciale pentru transportul lor.

6.2.3 Contaminări organice în urme

Pentru analizele de mare sensibilitate se utilizează flacoane de sticlă pentru prelevarea probelor, având în vedere că majoritatea recipientelor de material plastic pot constitui surse de interferenţă. Dopurile trebuie să fie de sticlă sau de politetrafluoretilenă (PTFE).

6.2.4 Recipiente de prelevare pentru analizele microbiologice

Pentru analizele microbiologice, trebuie să se utilizeze recipiente de prelevare care să reziste la temperaturile ridicate de sterilizare. În timpul sterilizării sau păstrării probelor, materialele nu trebuie nici să producă, nici să elibereze substanţe chimice toxice sau de natură să inhibe viabilitatea microorganismelor sau să stimuleze creşterea lor. Recipientele trebuie să rămână sigilate până la deschiderea lor în laborator şi să fie protejate împotriva tuturor contaminărilor exterioare.

Se recomandă utilizarea flacoanelor de prelevare de sticlă sau de material plastic de calitate bună, care nu conţină nici o substanţă toxică. Pentru aplicaţiile de rutină este suficient ca volumul probei să fie de cir 300 ml. Flacoanele trebuie să aibă dopuri şlefuite de sticlă sau o căptuşală fixată ca o glugă, de cauci siliconic, capabil să reziste la sterilizări repetate la 160 °C.

6.3 Material de prelevare pentru analize fizico-chimice

6.3.1 Introducere

Pentru analizele specificate şi pentru repetări trebuie prelevat un volum suficient de probă. Probele cu volu prea mic riscă să nu fie reprezentative şi de asemenea se ridică probleme de adsorbţie din cauza valc relativ scăzute a raportului volum /suprafaţă.

Un prelevator eficient trebuie să aibă în mod normal următoarele caracteristici:

a) timpul de contact cu proba să fie cât mai scurt posibil;

b) utilizarea materialelor care nu induc contaminare;

c) o structură constructivă simplă care să permită o spălare uşoară: suprafeţe drepte, fără elemente (c exemplu coturi) care să perturbe curgerea, de asemenea cât mai puţin posibili, robinete sau vane. Es recomandabilă verificarea sistemului de prelevare pentru a se evita introducerea unor erori;

d) structura să fie adecvată tipului de probă de analizat (chimică, biologică sau microbiologică).

Pentru prelevarea în vederea determinării gazului dizolvat, a se vedea 6.7.

6.3.2 Material pentru prelevarea instantanee

6.3.2.1 Generalităţi

Probele instantanee sunt prelevate în general în mod manual în condiţiile descrise la 4.2. Echipamentul c mai simplu pentru a preleva probe la suprafaţă este format dintr-un păhărel, sau un flacon cu gâtul lar scufundat în masa apei şi scos după umplere.

6.3.2.2 Material pentru prelevare a probelor instantanee la adâncime determinată

În practică, se scufundă în masa apei un flacon închis. La o adâncime determinată, se scoate dopul, flacon se umple după care este ridicat. Trebuie luată în consideraţie acţiunea aerului sau a altor gaze, deoarece e poate altera indicatorii studiaţi (de exemplu concentraţia oxigenului dizolvat). Există flacoane speciale d prelevare care permit evitarea acestor probleme (de exemplu, flacoane cu evacuare).

Un cilindru gradat de sticlă, de material plastic sau de oţel inoxidabil, deschis la ambele extremităţi, poate scufundat în masa de apă stratificată, pentru a obţine profilul vertical al masei de apă. După prelevare cilindrul este închis la cele două extremităţi şi apoi readus la suprafaţă (flaconul de prelevare este acţionat d la distanţă).

6.3.2.3 Bene de prelevare pentru prelevarea sedimentelor

Se pot preleva sedimente cu ajutorul sondelor concepute să penetreze substratul sub efectul propriei ic mase şi prin intermediul pârghiei proprii. Există diverse variante la care sistemul de închidere al fălcii est comandat prin resort sau datorită gravitaţiei. Unghiul de penetrare în substrat (drept sau ascuţit) determin forma prelevării, cât şi dimensiunea şi suprafaţa probei. Natura probei obţinute depinde deci de diferiţi facto ca de exemplu:

a) adâncimea de penetrare în substrat;

b) unghiul de închidere al fălcilor;

c) eficacitatea închiderii fălcilor (capacitatea de a se evita blocarea cu materiale).

d) crearea unei unde de şoc şi pierderea sau "spălarea" care apare la interfaţa mâl-apă;

e) stabilitatea probelor în curenţi rapizi.

La alegerea benelor de prelevare, trebuie să se ţină seama de mediu şi de mişcările apei, de suprafaţa probei şi de echipamentul disponibil al ambarcaţiunii.

6.3.2.4 Vase de prelevare

Vasele de prelevare sunt asemănătoare materialelor pentru evacuarea solului. În mod obişnuit sunt dirijate cu ajutorul unui lanţ, fiind coborâte în locul de prelevare dinainte stabilit şi se obţine o probă medie, relativ masică. Proba rezultată este mai bine definită în raport cu locul de prelevare decât atunci când se utilizează o benă de prelevare.

6.3.2.5 Sonde

Când informaţia căutată se referă la profilul vertical al sedimentelor se utilizează sondele. Chiar dacă proba are o rezistenţă mecanică bună, este recomandabil să se extragă cu precauţie din dispozitivul de sondare pentru a păstra integritatea sa longitudinală.

6.3.3 Material de prelevare automat

Diferite tipuri de aparate de prelevare, adesea cu un grad de automatizare, au fost comercializate de diverşi producători. Deşi standardizarea lor nu face obiectul prezentei părţi a ISO 5667, criteriile care permit alegerea materialului adecvat sunt indicate în anexă.

Este necesar să se prevadă sisteme de protecţie, de curăţare, de încălzire şi de răcire etc.

Există în principal două tipuri de aparate de prelevare automate, dependente de timp şi de volum. Aparate de prelevare dependente de timp prelevează probe discrete, compuse sau continue fără a ţine cont de variaţiile debitului, în timp ce aparatele de prelevare dependente de volum efectuează aceleaşi prelevări ţinând seama de variaţiile debitului. Alegerea unei metode depinde de obiectivul analizei.

Există modele complexe de aparate de prelevare automate, capabile de exemplu să distribuie probele în flacoane confecţionate din diferite materiale şi care conţin diferiţi agenţi de conservare.

Se pot utiliza pentru a acţiona dispozitivele automate de prelevare, sonde instrumentale servind, de exemplu, la supravegherea sau controlul debitului râurilor.

În anumite circumstanţe, mai ales atunci când se urmăreşte determinarea substanţelor prezente sub formă de urme, este necesară prelevarea unui volum foarte mare de apă. Sistemele cele mai utilizate în acest caz sunt cele care asigură concentraţia in situ a substanţei de analizat. Sistemele de acest tip merg de la centrifuge care permit prelevarea în mod continuu a microorganismelor, a răşinilor macroreticulare şi la aparate cu rezervor destinate prelevării micropoluanţilor organici.

În perioadele foarte reci, este important în special să se supravegheze buna funcţionare a dispozitivelor de prelevare şi a materialelor asociate.

6.4 Materiale de prelevare pentru analiza biologică

6.4.1 Generalităţi

Ca şi la prelevarea probelor destinate analizelor fizice sau chimice, este posibil să se efectueze determinări pe teren, dar majoritatea probelor trebuie totuşi trimise la laborator pentru analize . Au fost perfecţionate în ultimele decenii mai multe dispozitive care permit observarea şi prelevarea manuală (printr-un scufundător) sau în mod automat şi la distanţă pentru anumite specii biologice sau grupe de organisme. De aceea metodele de prelevare descrise în cele ce urmează prezintă materialele simple utilizate în mod curent.

Pentru prelevări biologice, ideal este utilizarea unor flacoane de sticlă sau de plastic, cu gât larg având diametrul egal cu cel al recipientului însuşi.

6.4.2 Plancton

6.4.2.1 Fitoplancton

Tehnicile şi materialele utilizate sunt identice cu cele descrise la prelevarea probelor instantanee pe detectarea produselor chimice. Pentru cele mai multe studii limnologice, este recomandată utilizarea u flacon cu volumul cuprins între 0,5 l şi 2 l, dar ţinând cont de necesităţile specifice fiecărei analize (a vedea 6.1). Trebuie să se prevadă un dispozitiv care permite deschiderea flaconului la adâncimea prelevare dorită sau reînchiderea lui (a se vedea 6.3.2.2).

Pentru studiile cantitative nu este recomandabilă prelevarea cu ajutorul plasei.

6.4.2.2 Zooplancton

Se recomandă prelevarea de probe cu volum mare (până la 10 litri) şi să se utilizeze în plus faţă de flaco descris la 6.3.2.2, o plasă pentru plancton, de nylon cu ochiuri determinate. Mărimea plasei utilizate depir de specia studiată.

6.4.3 Bentos

6.4.3.1 Perifiton

Pentru prelevarea cantitativă este recomandabil ca material o lamelă de sticlă pentru microscop standardi (dimensiuni 25 mm x 75 mm). Sunt posibile două feluri de fixare ale lamelei, după tipul cursului de a considerat.

În cursurile mici de apă de profunzime sau în zonele litorale ale lacurilor, unde turbiditatea nu pune problen se recomandă ca lamelele să fie fixate pe un suport care la rândul lui este fixat pe fund. În râurile sau locu importante, unde turbiditatea poate pune probleme, trebuie să se suspende lamela pe un suport de mate plastic plutitor pe suprafaţa apei.

Lamelele trebuie să rămână în apă vreme de cel puţin 2 săptămâni înainte de a fi recuperate. Dacă trebu să se obţină rezultate directe (ceea ce înseamnă plecarea de la habitatul natural), trebuie să se preleve perifitonul prin răzuire pe substrate naturale.

6.4.3.2 Macrofite

Pentru prelevarea cantitativă, materialul de prelevare este funcţie de situaţii şi de adâncimea apei. În ap puţin adânci este suficient a se utiliza o greblă ca cea pentru grădină, iar în apele adânci se utilizează dragă. Totuşi trebuie să se utilizeze explorarea prin plonjori echipaţi ca scafandri autonomi, respectâ regulile de securitate.

Pentru prelevarea cantitativă se utilizează tehnici similare dar delimitând zone de prelevare şi identifică macrofitele, în mod exact sau aproximativ, pentru a determina extinderea lor, procentul lor de creştere s masa pe unitate de suprafaţă.

6.4.3.3 Macronevertebrate

Pentru studierea comparativă a macrobentosului trebuie să se înregistreze influenţa modificărilor de habi fizic dintre diferitele spaţii de prelevare selectate. În acelaşi timp, datorită varietăţii mari a tehnicilor echipamentelor de prelevare existente, tipurile de habitat care pot fi studiate sunt practic fără limite. Tip specific de prelevator utilizat depinde de numeroşi parametri: adâncimea apei, debit, proprietăţi fizice chimice ale substratului etc.

Pentru o informare mai amplă trebuie să se studieze ISO 7828 pentru prelevarea cu minciocul sau ISO 82(pentru prelevarea calitativă pe substrate stâncoase în apele dulci puţin adânci.

6.4.4 Peşti

Se prelevează peştii în mod activ sau pasiv, conform habitatului considerat şi obiectivului de prelevare. pârâiaşele mici şi râurile cu adâncime mai mică sau egală cu 2 m, tehnica activă cea mai bine adaptată est

în general pescuitul electric la curent continuu uniform, continuu pulsat sau alternativ. În unele râuri mai largi prelevarea poate fi realizată şi prin combinarea sistemelor respective. În râurile mari cu debit redus şi în ape stagnante, sunt preferabile tehnicile de prelevare cu plasa.

Utilizarea plaselor mobile (fileu, năvoade) se recomandă pentru apele în care nu există obstacole, iar a plaselor fixe (gen păianjen, fileuri de pescuit cu trei straturi, vintir de pescuit sau alte capcane) dacă există obstacole sau vegetale acvatice. Capcanele speciale încorporate în deversoare sunt utilizate pentru peştii migratori.

Diferitele tehnici de prelevare a peştilor sunt acceptate cu anumite limite: selectivitatea echipamentului (dimensiunea ochiurilor, caracteristicile câmpului electric), comportamentul peştelui, reglementări impuse pescuitului electric, necesitatea sau nu a prelevării peştelui viu. Trebuie să se ţină cont în alegerea finală de toţi aceşti factori.

6.5 Material de prelevare pentru analize microbiologice

Pentru majoritatea probelor se preferă flacoanele sterile, de sticlă sau de material plastic (a se vedea 6.2.4). Pentru prelevări în ape adânci, de exemplu în lacuri sau rezervoare, există diverse dispozitive de prelevare la adâncime. Poate fi utilizat materialul descris la 6.3.2.2 pentru prelevarea probelor instantanee.

Aparatura utilizată în ansamblu, incluzând pompe şi dispozitive de pompare, trebuie decontaminată (de exemplu îndepărtarea apei), aparatura nu trebuie să introducă prin ea însuşi microorganisme.

6.6 Material de prelevare pentru analize de radioactivitate

Pentru prelevarea probelor destinate analizelor de radioactivitate se utilizează majoritatea tehnicilor şi materialelor de prelevare existente, destinate analizei chimice a apei şi a apelor uzate, cu condiţia să se ţină seama de obiectivul analizei şi de reglementările naţionale.

Se prelevează probele în flacoane de material plastic, curăţate în prealabil cu detergent şi clătite apoi cu apă şi acid azotic.

6.7 Material de prelevare pentru analize de gaze dizolvate (şi materiale volatile)

Prelevarea probelor destinate determinării gazelor dizolvate se face cu ajutorul materialelor în care pătrunderea probei se efectuează prin deplasarea apei şi nu a aerului.

Dacă prelevarea probelor pentru determinarea gazului dizolvat se face prin pompare, trebuie să se pompeze apa la o anumită presiune, nesemnificativ inferioară presiunii atmosferice. Trebuie ca proba să se pompeze direct în flaconul de păstrare sau de analiză şi să fie lăsat să se scurgă o cantitate de apă cel puţin egală cu de trei ori volumul flaconului înainte de a începe analiza sau de a închide flaconul.

Dacă se admit rezultate aproximative, probele destinate determinării oxigenului dizolvat pot fi prelevate cu ajutorul unui flacon sau păhărel. Eroarea introdusă în determinare prin contactul între probă şi aer variază cu gradul de saturaţie cu gaz al apei.

Când probele sunt prelevate într-un flacon, prin intermediul unui robinet sau prin pompare, se recomandă utilizarea unui tub flexibil, inert, care pătrunde până la fundul flaconului pentru ca deplasarea lichidului în flacon să se efectueze de jos în sus şi pentru ca aerarea să fie minimă.

Prelevarea probelor destinate determinării oxigenului dizolvat plecând de la o masă de apă îngheţată la suprafaţă trebuie efectuată cu multă precauţie pentru a se evita contaminarea cu aer.

7 IDENTIFICARE ŞI ÎNREGISTRARE

7.1 Generalităţi

Originea probei şi condiţiile de prelevare trebuie notate şi inscripţionate pe flacon de îndată ce a fost umplut O analiză a apei nu este valoroasă dacă nu este însoţită de informaţii amănunţite despre probă

Trebuie inclus într-un raport alăturat probei, eventualele rezultate ale analizelor efectuate pe teren Întotdeauna, în momentul prelevării probei, trebuie să se utilizeze etichete şi formulare.

7.2 Buletin de prelevare

Buletinul de prelevare trebuie să conţină următoarele informaţii:

a) amplasamentul (toponimia) locului de prelevare, cu coordonate şi cu toate indicaţiile importante;

b) informaţii amănunţite despre punctul de prelevare;

c) data prelevării;

d) metoda de prelevare utilizată;

e) durata prelevării;

f) numele persoanei care a efectuat prelevarea;

g) condiţiile meteorologice;

h) felul pretratării efectuat;

i) agenţi de conservare sau stabilizare utilizaţi;

j) date colectate pe teren.

ANEXA A
(Normativă)

CARACTERISTICI RECOMANDATE PENTRU MATERIALE DE PRELEVARE AUTOMATĂ

Lista care urmează are rolul unui ghid pentru conceperea sau alegerea materialelor de prelevare automată sau pentru elementele componente ale sistemului de prelevare. Revine utilizatorului sarcina să determine importanța fiecărei caracteristici în funcție de necesitățile legate de fiecare caz particular.

a) Construcție robustă şi număr de componente funcționale (în special electrice) cât mai redus posibil.

b) Numărul părților expuse la apă sau imersate cât mai redus posibil.

c) Rezistență la apă şi coroziune.

d) Concepție relativ simplă, întreținere şi manipulare uşoară.

e) Golire uşoară a recipientelor şi a conductelor înaintea luării unei probe.

f) Absența riscului colmatării de către particulele solide. Se poate de exemplu orienta o conductă flexibilă de prelevare spre amonte realizând un unghi astfel încât atunci când capul prelevatorului începe să se obstrucționeze, conducta să se orienteze spre aval până când particulele care obstrucționează să fie antrenate prin flux.

g) Exactitatea volumului eliberat.

h) O bună corelație cu datele analitice obținute prin prelevare manuală.

i) Uşurință în demontare, curățire şi reasamblarea recipientului.

j) În cazul prelevării separate probele discrete prelevate trebuie să aibă 0,5 l. Păstrarea tuturor probelor în semiîntuneric. Pentru probele termolabile sau instabile în timp, posibilitatea păstrării la 4 °C timp de cel puțin 24 h la o temperatură ambiantă ce poate ajunge la 40 °C.

k) Pentru aparatele de prelevare portabile: închiderea totală, greutate mică, rezistență la intemperii, posibilitatea funcționării în condiții diferite ale ambientului.

l) Posibilitatea prelevării de probe proporționale cu debitul şi/sau probe compuse în funcție de timp.

m) Viteza de intrare a lichidului să fie reglabilă pentru a se evita separarea fazelor, dacă este necesar.

n) Diametrul interior al orificiului de intrare să fie cel puțin egal cu 12 mm şi echipat cu o sită care să împiedice colmatajul şi cumularea particulelor solide.

o) Posibilitatea distribuirii mai multor cote părți în butelii separate.

p) Pentru prelevarea pe teren, posibilitatea de a funcționa în curent continuu/alternativ. Se recomandă ca puterea curentului continuu să permită prelevări timp de 1 h până la 120 h de funcționare. Dacă trebuie asigurată protecția antiexplozie, în acest caz se prevede un sistem pneumatic şi elemente de control.

Sfârşitul versiunii române

ANEXA A
(Normativă)

CARACTERISTICI RECOMANDATE PENTRU MATERIALE DE PRELEVARE AUTOMATĂ

Lista care urmează are rolul unui ghid pentru conceperea sau alegerea materialelor de prelevare automată sau pentru elementele componente ale sistemului de prelevare. Revine utilizatorului sarcina să determine importanța fiecărei caracteristici în funcție de necesitățile legate de fiecare caz particular.

a) Construcție robustă şi număr de componente funcționale (în special electrice) cât mai redus posibil.

b) Numărul părților expuse la apă sau imersate cât mai redus posibil.

c) Rezistență la apă şi coroziune.

d) Concepție relativ simplă, întreținere şi manipulare uşoară.

e) Golire uşoară a recipientelor şi a conductelor înaintea luării unei probe.

f) Absența riscului colmatării de către particulele solide. Se poate de exemplu orienta o conductă flexibilă de prelevare spre amonte realizând un unghi astfel încât atunci când capul prelevatorului începe să se obstrucționeze, conducta să se orienteze spre aval până când particulele care obstrucționează să fie antrenate prin flux.

g) Exactitatea volumului eliberat.

h) O bună corelație cu datele analitice obținute prin prelevare manuală.

i) Uşurință în demontare, curățire şi reasamblarea recipientului.

j) În cazul prelevării separate probele discrete prelevate trebuie să aibă 0,5 l. Păstrarea tuturor probelor în semiîntuneric. Pentru probele termolabile sau instabile în timp, posibilitatea păstrării la 4 °C timp de cel puțin 24 h la o temperatură ambiantă ce poate ajunge la 40 °C.

k) Pentru aparatele de prelevare portabile: închiderea totală, greutate mică, rezistență la intemperii, posibilitatea funcționării în condiții diferite ale ambientului.

l) Posibilitatea prelevării de probe proporționale cu debitul şi/sau probe compuse în funcție de timp.

m) Viteza de intrare a lichidului să fie reglabilă pentru a se evita separarea fazelor, dacă este necesar.

n) Diametrul interior al orificiului de intrare să fie cel puțin egal cu 12 mm şi echipat cu o sită care să împiedice colmatajul şi cumularea particulelor solide.

o) Posibilitatea distribuirii mai multor cote părți în butelii separate.

p) Pentru prelevarea pe teren, posibilitatea de a funcționa în curent continuu/alternativ. Se recomandă ca puterea curentului continuu să permită prelevări timp de 1 h până la 120 h de funcționare. Dacă trebuie asigurată protecția antiexplozie, în acest caz se prevede un sistem pneumatic şi elemente de control.

Sfârşitul versiunii române

Membrii Comitetului tehnic CT 52, *Calitatea apei*, care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	dna Victoria Mărculescu	
Secretar:	dna Maria Stănciulescu	Institutul de Cercetări şi Ingineria Mediului
Reprezentant IRS:	dl dr. Ion Ilie Dragotă	
Membri:	dna Renata Scarlat	Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecția Mediului
	dna Anda Cernatoni	Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului
	dna Elena Mihăilă	Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale
	dna dr. Angela Ionescu	Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale

Anteproiectul de standard a fost elaborat de dna Doina Ionescu

Un standard român nu conține neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediții şi a tuturor modificărilor. Informațiile referitoare la standardele române şi la modificările acestora sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Indicativul modificării	Buletinul Standardizării nr. /an	Punctele modificate

(Pagină albă)

Standardul european EN 25667-2:1993 a fost acceptat ca standard român de către comitetul tehnic CT 52, Calitatea apei.

Membrii Comitetului De Lectură care au verificat această filă de confirmare a standardului european EN 25667-2:1993:

Dl	Aurel	VARDUCA	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului	Preşedinte al comitetului tehnic CT 52 - Calitatea apei
Dna	Mariana	STĂNCIULESCU	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului	Secretar al comitetului tehnic CT 52 - Calitatea apei
Dna	Camelia	NEGRILĂ	-	Expert ASRO

Un standard român nu conține neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediții şi a tuturor modificărilor.
Informațiile referitoare la standardele române sunt publicate în *Catalogul Standardelor Române* şi în *Buletinul Standardizării*.

Modificări după publicare:

Amendamentul	Buletinul Standardizării Nr/an	Punctele modificate

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR ISO 5667-10:2007

S T A N D A R D M O L D O V E A N

Calitatea apei

PRELEVARE

Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate

Ediţie oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chişinău
16.02 08

CSM 13.060.01

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR ISO 5667-10:2007
Mai 2007

Calitatea apei
PRELEVARE
Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate

IDT SR ISO 5667-10:1993

Water quality. Sampling.
Part 10: Guide on sampling of waste waters

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Apă, apă uzată, calitate, prelevare, material de prelevare, condiţie generală

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR ISO 5667-10:1993 „Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparţin ASRO şi ISO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Качество воды. Отбор проб. Часть 10: Руководство по отбору проб сточных вод

Notă națională

N1 Pentru standardele la care se face referire în prezentul standard există următoarele standarde naționale corespunzătoare:

ISO 2854:1976	IDT	SM ISO 2854:2003 Interpretarea statistică a datelor. Tehnici de estimare şi teste referitoare la medii şi dispersii
ISO 5667-1:1980	IDT	SM SR EN 25667-1:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
ISO 5667-2:1991	IDT	SM SR EN 25667-2:2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare
ISO 5667-5:1991	IDT	SM SR ISO 25667-5: 2007 Calitatea apei. Prelevare. Partea 5: Ghid pentru prelevarea apei potabile şi apei utilizate în industria alimentară şi de băuturi
ISO 6107-2:1989	IDT	SM SR ISO 6107-2:2005 Calitatea apei. Vocabular. Partea 2

N2 Standardele internaționale ISO 5667-3 şi ISO 2602, pentru care nu există standarde naționale corespunzătoare, se utilizează împreună cu prezentul standard. Aceste standarde pot fi consultate la Institutul Național de Standardizare şi Metrologie.

ICS: 13.060.40

IRS
STANDARD ROMÂN

SR ISO 5667-10

Indice de clasificare R30 2

Calitatea apei - PRELEVARE

Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate

IDT ISO 5667-10:1992

Water quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of waste waters

Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 10: Guide pour l'échantillonnarge des eaux résiduaires

APROBARE

Aprobat de Directorul General al IRS la 29 decembrie 1993 cu aplicare din 01 iunie 1994

CORESPONDENȚA

Prezentul standard este identic cu Standardul Internațional ISO 5667-10:1992, Calitatea apei. Prelevare. Partea 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate

This standard is identical with the International Standard ISO 5667-10:1992, Water Quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of waste waters

La présente norme est identique à la Norme Internationale ISO 5667-10:1992, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 10: Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires

DESCRIPTORI TIT

Apă, apă uzată, calitate, prelevare, material de prelevare, condiție generală

STITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE (IRS), str. J.L.Calderon 13-70243, București Tel.(01) 6111440
lex 11312 IRS R fax (01) 3120823

S Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații și prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IRS.

Ediția 1

PREAMBUL NAŢIONAL

Prezentul standard este identic cu Standardul Internaţional ISO 5667-10:1992 şi reprezintă traducerea în limba română a textului în limba franceză.
Versiunea în limba română a fost recunoscută de ISO ca având aceiaşi valabilitate ca versiunea originală.
Standardul a fost elaborat cu scopul de a pune la dispoziţia specialiştilor un instrument de lucru, unitar, util relaţii interne şi externe pentru prelevarea probelor de ape uzate.
Standardele Internaţionale ISO 5667 conţinând părţile:

- Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
- Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare
- Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor
- Partea 4: Ghid pentru prelevarea de ape din lacurile naturale şi artificiale
- Partea 5: Ghid pentru prelevarea de ape potabile şi de ape utilizate în industria alimentară şi a băuturil
- Partea 6: Ghid pentru prelevarea de ape din râuri şi din cursul apelor
- Partea 7: Ghid pentru prelevarea de ape şi de vapori din cazane
- Partea 8: Ghid general pentru prelevarea depozitelor umede
- Partea 9: Ghid general pentru prelevarea apelor marine
- Partea 11: Ghid general pentru prelevarea apelor subterane
- Partea 12: Ghid general pentru prelevarea sendimentelor

pentru care nu există standarde române corespunzătoare se utilizează împreună cu prezentul standard.

Pentru următoarele standarde internaţionale la care se face referire există standarde române echivalente:

ISO 2602:1980 Interpretarea statistică a rezultatelor unei încercări - Estimarea mediei - Intervalul de încredere	EQV	STAS 7122/2-86 Interpretarea statistică a datelor - Estimarea mediei şi a diferenţei şi a două medii
ISO 2854-1976 Interpretarea statistică a datelor - Tehnici de estimare şi teste bazate pe valori medii ale dispersiilor	EQV	STAS 7122/8-1988 Interpretarea statistică a datelor - Teste asupra mediilor şi dispersiilor

Cuvintele "standard internaţional" din textul prezentului standard trebuie citite "standard român".
Standardul are la bază versiunea în limba română elaborată de doamna inginer Mihaela Babău de la Institutul Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale.

Traducerea în limba română

n lim[ta]tea apei - Prelevare
oa 10: Ghid pentru pelevarea apelor uzate
lă.
', util **AMBUL**

(Organizaţia Internaţională de Standardizare) este o federaţie mondială de organisme naţionale de ıdardizare (comitete membre ale ISO). Elaborarea standardelor internaţionale este, în general încredinţată ıitetelor tehnice ale ISO. Fiecare comitet membru interesat într-o tematică are dreptul să facă parte din ıitetul tehnic creat în acest scop. Organizaţiile internaţionale, guvernamentale sau neguvernamentale, care ıţin legături cu ISO participă de asemenea la lucrări. ISO colaborează strâns cu Comisia Electrotehnică uturii- naţională (CEI) în ceea ce priveşte standardizarea în domeniul electrotehnic.
ɔctele standardelor internaţionale adoptate de comitetele tehnice sunt supuse comitetelor membre pentru Publicarea lor ca standarde internaţionale implică aprobarea a minimum 75% din comitetele membre care ază.
ıdardul' Internaţional ISO 5667-10 a fost elaborat de Comitetul Tehnic ISO/TC 147, Calitatea apei, ɔomitetul SC 6, Prelevare (metode generale):

'tea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare
'toa 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare
'tea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor
te: 'tea 4: Ghid pentru prelevarea de ape din lacurile naturale şi artificiale
'toa 5: Ghid pentru prelevarea de ape pHxabile şi de ape utilizate în industria alimentară şi a băuturilor
'toa 6: Ghid pentru prelevarea de ape din râuri şi din cursul apelor
'toa 7: Ghid pentru prelevarea de ape şi de vapori din cazane
a 'tea 8: Ghid general pentru prelevarea depozitelor umede
'toa 9: Ghid general pentru prelevarea apelor marine
'toa 10: Ghid pentru prelevarea apelor uzate
'toa 11: Ghid general pentru prelevarea apelor subterane
Teste'toa 12: Ghid general pentru prelevarea sedimentelor

ɑa A face perte integrantă din prezenta parte a ISO 5667.

itutul

INTRODUCERE

Prezenta perte a SR ISO 5667 aparţine unei serii de standarde care tratează tehnicile de prelevare a diferitelor tipuri de ape specifice. Ea trebuie corelată cu ISO 5667-1, ISO 5667-2 şi ISO 5667-3. Terminologia generală utilizată este conformă cu diferitele părţi ale ISO 6107, în special 6107-2.

OBIECT ŞI DOMENIU DE APLICARE

rezenta parte a SR ISO 5667 tratează în detaliu prelevarea probelor de ape uzate de origine menajeră sau idustrială, adică stabilirea unor programe de prelevare şi a unor tehnici de prelevare a probelor. Standardul se iferitepllică apelor uzate de orice natură, adică efluenţilor industriali şi efluenţilor menajeri de apă brută sau epurată. tandardul nu tratează prelevarea probelor de reziduuri evacuate accidental, deşi metodele descrise sunt în unele azuri aplicabile şi la aceste reziduuri.

.1 Obiectiv

n program de prelevare poate avea obiective foarte diverse. Obiectivele cel mai des întâlnite sunt următoarele:
Determinarea concentraţiei în poluanţi a efluenţilor reziduali;
Determinarea încărcării în poluanţi a efluenţilor reziduali;
Obţinerea datelor necesare în funcţionarea staţiilor de epurare a apelor uzate;
Verificarea încadrării în concentraţiile limită admise la evacuare;
Verificarea încadrării în încărcările limită admise la evacuare;
Obţinerea datelor necesare pentru realizarea prelevărilor la evacuarea de ape uzate.
.te esenţial, ca atunci când se stabileşte un program de prelevare, să nu se piardă din vedere obiectivele mărite, astfel încât datele culese în timpul studiului să reflecte corect situaţia urmărită. Finalitatea unui program prelevare este în general, controlul sau caracterizarea calităţii apei aşa cum se descrie la 1.1.1 şi 1.1.2.

1.1 Caracterizarea calităţii

racterizarea calităţii are ca obiectiv determinarea concentraţiei sau a încărcării în poluanţi a efluenţilor reziduali, general pe termen lung, de exemplu pentru verificarea în conformitate cu un standard, determinarea dinţelor, culegerea de date asupra eficienţei unei etape de epurare sau în cadrul unor proiecte şi/sau studii upra încărcărilor transportate.

1.2 Controlul calităţii

ntrolul calităţii poate avea unul din următoarele obiective:
culegerea de date destinate controlului pe termen scurt sau lung al funcţionării staţiilor de epurare a apelor ate (de exemplu controlul creşterii biomasei în unităţi de epurare cu nămol activ, controlul unei etape de ostie anaerobă, controlul staţiilor de epurare a efluenţilor industrali);
culegerea de date destinate protecţiei staţiilor de epurare a apelor uzate (de exemplu protecţia staţiilor de rare a efluenţilor menajeri împotriva efectelor nocive ale efluenţilor industriali, identificarea surselor de duri a efluenţilor industriali).
culegerea de date destinate controlului poluării (de exemplu controlul evacuărilor terestre, maritime şi fluviale).

REFERINŢE NORMATIVE

ndardele următoare conţin dispoziţii care prin referirile făcute constituie dispoziţii valabile pentru prezenta ta a standardului SR ISO 5667. În momentul publicării, ediţiile indicate sunt în vigoare. Orice standard stituie subiect de revizuire şi părţile participante la acordurile bazate pe prezenta parte a ISO 5667 sunt tate să cerceteze posibilitatea aplicării ediţiilor celor mai recente standarde indicate aici. Membrii CEI şi ISO dă catalogul cu standardele internaţionale în vigoare la un moment dat.
) 2602:1980, Interpretarea statistică a rezultatelor unei încercări - Estimarea mediei - Intervalul de încredere.
) 2854:1976, Interpretarea statistică a datelor - Tehnici de estimare şi teste bazate pe valori medii şi valori dispersiilor.
) 5667-1:1980, Calitatea apei - Prelevare - Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare.
) 5667-2:1991, Calitatea apei - Prelevare - Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare.
) 5667-3:1985, Calitatea apei - Prelevare - Partea 3: Ghid general pentru conservarea şi manipularea probelor.
) 5667-5:1991, Calitatea apei - Prelevare - Partea 5: Ghid pentru prelevarea de ape potabile şi de ape utilizate ndustria alimentară şi a băuturilor.
) 6107-2:1989, Calitatea apei - Terminologie - Partea 2.

DEFINIŢII

tru nevoile prezentei părţi a SR ISO 5667, se aplică următoarele definiţii extrase din ISO 6107-2:

3.1 probă medie: Probă obţinută prin amestecarea în proporţii corespunzătoare (de manieră intermitentă sau continuă) a cel puţin două probe sau părţi de probe, şi de la care se poate obţine valoarea medie a caracteristicii studiate. Proporţiile amestecului sunt în general calculate pornind de la măsurători de timp sau de debit.

3.2 conductă de prelevare: Conductă care leagă sonda de prelevare de punctul de distribuire al probei sau de aparatul de analiză.

3.3 punct de prelevare: Poziţie precisă într-un amplasament de prelevare de unde sunt prelevate probele.

3.4 probă punctuală (localizată): Probă discretă prelevată dintr-o masă de apă în mod aleatoriu (în timp sau spaţiu).

4 MATERIAL DE PRELEVARE

4.1 Recipiente pentru prelevare

S-a convenit să se consulte laboratorul desemnat să analizeze probele asupra alegerii recipientelor cel mai bine adaptate la prelevarea, la conservarea şi transportul probelor.
ISO 5667-2 şi ISO 5667-3 dau informaţii detaliate asupra alegerii recipientelor pentru probe.
Se utilizează recipiente care nu produc pierderi prin absorbţie, volatilizări sau contaminări cu substanţe străine.
Criteriile pe care trebuie să se bazeze alegerea recipientelor sunt în principal următoarele:
- rezistenţă mecanică;
- etanşeitatea sistemului de închidere;
- uşurinţa redeschiderii;
- rezistenţa la temperaturi extreme;
- comoditate (mărime, formă, greutate);
- posibilităţi de curăţire şi reutilizare;
- disponibilitate şi preţ.

NOTĂ EXPLICATIVĂ NAŢIONALĂ - În ţara noastră se utilizează drept criteriu şi rezistenţa la agenţi chimici potenţiali prezenţi.
În cazul apelor uzate este recomandată aproape pentru toate analizele utilizarea recipientelor din material plastic. Există totuşi câteva cazuri excepţionale, ale căror exemple sunt indicate mai jos, în care s-a convenit utilizarea recipientelor din sticlă:
- materii grase;
- hidrocarburi;
- detergenţi;
- pesticide.
În cazul apelor uzate sterilizate sau dezinfectate (a se vedea de exemplu ISO 5667-5), se utiiizează recipiente şi materiale de prelucrare sterile.

4.2 Echipament de prelevare

4.2.1 Echipament de prelevare manuală

Echipamentul cel mai simplu utilizat pentru prelevarea din efluenţi se compune dintr-un borcan, dintr-o lopăţică de apă sau dintr-un flacon cu gât larg, eventual având un mâner de lungime adecvată şi un volum de cel puţin 100 ml. Dacă trebuie să pregătim probe medii pornind de la probe prelevate manual, este convenabil să se utilizeze borcane, lopăţele sau flacoane de volum bine definit şi cunoscut cu ± 5% abatere. Este în acelaşi măsură posibil să se efectueze prelevări manuale cu ajutorul unui aparat Ruttner sau Kemmerer compus dintr-un tub cu volum de (1..3) l prevăzut la cele două extremităţi cu un capac cu balama sau un aparat de prelevare similar funcţionând pe acelaşi principiu.
Echipamentele de prelevare manuală trebuie să fie constituite de preferinţă dintr-un material inert, nesusceptibil să perturbe analizele care se vor efectua asupra probelor (a se vedea ISO 5667-2).
Înainte de a începe prelevarea, este necesar să se cureţe echipamentele de prelevare cu apă şi detergent sau urmând metoda specificată de producător, apoi să se clătească cu apă.

NOTĂ EXPLICATIVĂ NAŢIONALĂ - În ţara noastră se utilizează şi spălarea cu amestec sulfocromic.

Se poate, înainte de utilizare, să se clătească echipamentul de prelevare cu apa din care se va efectua prelevarea, cu scopul de a reduce la minim riscurile contaminării. Trebuie acordată o grijă deosebită clătirii care urmează după spălare atunci când sunt analizaţi detergenţii. Clătirea cu apă de analizat nu trebuie să se

exemplu dozarea materiilor grase, analize microbiologice).

4.2.2 Echipament de prelevare automată

Se găsesc în comerț diferite aparate pentru prelevarea automată de probe în mod continuu sau în serie. Aceste echipamente sunt adesea ușor de transportat și sunt utilizabile pentru toate tipurile de ape uzate. Există aparate de prelevare automată efectuând prelevări proporționale cu timpul și debitul (a se vedea ISO 5667-2), dar există unele care sunt capabile să asigure ambele funcțiuni. Prelevările pot să se efectueze conform unuia din principiile următoare:

- cu ajutorul unei "pompe în lanț" (paternester);
- prin aer comprimat și/sau depresiune;
- prin curgere continuă de efuent;
- prin pompare (adesea cu ajutorul unei pompe peristaltice).

Nu este posibilă recomandarea unuia sau altuia din aceste principii pentru ansamblul situațiilor de prelevare. În afara de alegerea dispozitivului de prelevare, trebuie luate în considerație următoarele criterii și revine utilizatorului să determine importanța lor relativă atunci când definește exigențele asociate unei aplicații specifice:

a) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea probelor medii depinzând de timp, de exemplu la intervale de timp variabile, pentru debite constante.

b) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea la intervale de timp constante a unei serii de probe discrete plasate fiecare într-un recipient separat, de exemplu în vederea efectuării unor studii de variație zilnică pentru a pune în evidență punctele de încărcare.

c) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe medii, corespunzând unor intervale de timp scurte și plasate în recipiente separate. Această funcțiune poate în egală măsură să fie utilă pentru controlul raportat pe perioade specifice despre care se știe că sunt semnificative.

d) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe medii depinzând de debit, adică prelevarea într-un interval de timp constant, a unor volume variabile funcție de valoarea debitului. Această funcție poate fi utilă pentru studiile care au drept obiectiv determinarea încărcării substratului.

e) Aparatura de prelevare trebuie să permită prelevarea unei serii de probe dependente de debit, plasate fiecare într-un recipient separat. Această funcție poate fi utilă pentru identificarea perioadelor de variație a încărcării în substrat, atunci când este necesară corelarea acestor date cu variații de debit.

În afara criteriilor specificate de la a) la e) care sunt legate de prelevarea diferitelor tipuri de probe, definite la 5.3.1, utilizatorul trebuie să-și fondeze alegerea pe obținerea caracteristicilor următoare, în afară de cazul în care unul sau altul dintre criterii se dovedește inutil în circumstanțele date. Acesta poate fi cazul în care prelevarea de probe se face din canalizare sau din canalele de scurgere colectoare care sunt sub presiune.

f) Aparatura de prelevare trebuie să poată ridica proba la înălțimea necesară, oricare ar fi situația aleasă.

g) Aparatura de prelevare trebuie să fie de construcție robustă și să aibă un număr cât mai redus de părți componente funcționale.

h) Părțile expuse la apă sau imersate trebuie să fie în număr cât mai mic posibil.

i) Aparatura de prelevare trebuie să fie rezistentă la coroziune și componentele sale electrice trebuie să fie protejate de efectele înghețului, ale umidității și ale atmosferei corozive.

j) Aparatura de prelevare trebuie să fie de concepție simplă și ușor de întreținut, utilizat și curățat.

k) Conducta de prelevare trebuie să aibă, între punctele de prelevare și distribuție, un diametru interior de cel puțin 9 mm și intrarea sa trebuie să fie protejată, astfel încât riscurile colmatării să fie reduse la minim.

l) Viteza de scurgere a lichidului trebuie să fie egală sau superioară vitezei de 0,5 m/s cu scopul de a evita riscurile de separare a fazelor în conductă și în camera de măsurare.

m) Conductele de prelevare trebuie să aibă posibilitatea de purjare înainte de prelevarea unei noi probe.

n) Volumele trebuie să fie distribuite cu o fidelitate și cu o exactitate de cel puțin 5% din volumul dorit.

o) Plaja de reglare a intervalului de timp care separă prelevarea probelor individuale trebuie să fie de la 5 min la

p) Recipientele pentru probe și îmbinările tuburilor trebuie să poată fi detașabile, ușor de curățat și de înlocuit.

q) Este adesea necesar ca aparatele de prelevare să conțină compartimente care să permită depozitarea probelor la întuneric și la 0°C până la 4°C pe toată durata prelevării și să permită adăugarea agenților de conservare în recipientele pentru prelevare, înainte și în timpul prelevării acestora.

r) Aparatura de prelevare transportabilă trebuie să fie ușor de mânuit, ușor de protejat împotriva intervențiilor nedorite și a accidentelor, rezistentă la intemperii și capabilă să funcționeze în medii foarte diverse.

s) Aparatura de prelevare trebuie să fie capabilă să funcționeze fără supraveghere timp suficient de lung (mai multe zile).

t) Riscurile intrinseci ale producerii unei scântei trebuie să fie nule, cu scopul de a limita riscurile de explozie în special în zonele unde este posibilă prezența metanului sau a unor solvenți organici.

u) Adesea este necesar ca aparatura de prelevare să poată efectua prelevarea în canale sub presiune și această eventualitate trebuie luată în considerare în alegerea finală a aparaturii.

În aceiaşi măsură trebuie să se ţină seama ca şi calitatea instrucţiunilor de utilizare să fie clară şi într-un lim adecvat şi uşor de înţeles de către operator, astfel încât acesta să asigure serviciile de depanare şi înlocuire uşurinţă a unor piese. În sfârşit, se impune ca specificaţiile referitoare la alimentarea electrică sau cu comprimat a echipamentului să fie adaptate la posibilităţile existente pe locul instalării sale.

MĂSURI DE SECURITATE - Este recomandat ca în toate cazurile să fie respectate regulamentele locale în mat de securitate.

5 METODA DE PRELEVARE

5.1 Locul prelevării

MĂSURI DE SECURITATE - În ceea ce priveşte amplasarea aparatului de prelevare se recomandă să se respe întotdeauna regulile de securitate şi regulile sanitare (a se vedea 6).

5.1.1 Descriere generală

Prezenta parte a SR ISO 5667 prezintă metode de prelucrare aplicabile în diferite tipuri de amplasament, exemplu:

a) în interiorul instalaţiilor industriale (de exemplu în efluenţii reziduali netrataţi);
b) în punctele de evacuare ale instalaţiilor industriale (amestec de ape uzate netratate);
c) în reţele de colectare urbane, înţelegând prin aceasta canalizările sub presiune şi sistemele prin curgere libe
d) în interiorul staţiilor de epurare a apelor uzate;
e) la ieşirea din staţiile de epurare a apelor uzate.

Este esenţial ca în toate cazurile, să se aleagă un loc reprezentativ pentru efluentul de studiat.
Pentru alegerea amplasării aparatului de prelevare în interiorul unui canal de evacuare, trebuie ca în prealabil se efectueze un studiu al reţelei. Examinarea planurilor reţelei permite identificarea amplasamentelor posibi
Se procedează mai întâi la inspectarea locurilor, utilizând dacă este necesar trasori chimici pentru a verifica da traseul reţelei şi parcursul apelor corespunde bine planurilor şi pentru a ne asigura că amplasamentul es reprezentativ pentru obiectivul de prelevare definit.
Regulile generale de stabilire a programului de prelevare sunt specificate în ISO 5667-1.

5.1.2 Prelevarea din canale de scurgere, canale colectoare şi guri de vizitare

Se recomandă ca înainte de prelevarea probelor să se cureţe amplasamentul ales cu scopul de a elimina de suprafaţa interioară a locului orice urmă de crustă, nămol, peliculă biologică etc.
În amplasamentul ales curgerea trebuie să prezinte o turbulenţă puternică cu scopul de a asigura o bun amestecare. Este posibil ca cele mai bune locuri să se dovedească inutilizabile datorită inaccesibilităţii lor, lips de securitate sau a absenţei surselor de energie.
Canalele colectoare fiind adesea dimensionate încât să poată primi atât efluenţii cât şi ploile torenţiale şi/sa debite superioare debitelor efective, curgerea este adesea laminară. În absenţa amplasamentelor prezentân curgeri turbulente, trebuie să se creeze artificial aceste condiţii prin strangularea fluxului, de exemplu cu ajutor şicanelor sau al pragurilor deversoare. Aceste îngustări trebuie să fie realizate astfel încât să fie împiedicat deversarea în amonte. Punctul de prelevare trebuie totodată să fie situat în aval de îngustare şi, ca regul generală, la o distanţa de cel puţin trei ori diametrul conductei. Deschiderea sondei de prelevare trebuie orientat de preferinţă în dreptul jetului, dar poate să se facă în aval în cazul în care turbulenţa este prea mare (a se vede în egală măsură 4.2.2.1).

NOTA 1 Dacă amestecarea este suficientă în amonte de acest obstacol, punctul de prelevare poate fi situat în acest amplasament avân grijă să nu fie colectate sedimente şi asigurându-se că punctul de prelevare rămâne la nivelul lichidului.

Se recomandă ca atunci când este posibil să se instaleze staţii de prelevare permanentă pentru a asigura reproductibilitatea condiţiilor de prelevare.
Înainte de a proceda la prelevarea evacuărilor industriale, este util să se specifice condiţiile de producţie (de exemplu procedeele şi ritmurile de producţie) ca şi ansamblul riscurilor potenţiale, de exemplu umiditatea excesivă a solurilor.
Ca regulă generală, punctul de prelevare trebuie să fie situat la o imersare de o treime din înălţimea totală a efluentului rezidual.

5.1.3 Staţii de epurare a apelor uzate

Pentru a alege locul de amplasare al aparatului de prelevare, într-o staţie de epurare a apelor uzate, este important să se ţină seama de scopul programului culegerii de date din care prelevarea probelor este unul din aspecte.

Obiectivele tip sunt următoarele:

controlul eficienţei staţiei de epurare în ansamblul său: se recomandă să se efectueze prelevări la intrările şi ieşirile principale din staţie;

controlul funcţionării unor anumite unităţi sau al unor trepte de epurare: se recomandă să se efectueze prelevări la intrarea şi la ieşirea din aceste unităţi.

Dacă este necesar ca prelevările să fie efectuate la intrarea în staţie, ele trebuie să reflecte obiectivul programului de prelevare. În unele cazuri, este necesar să se preleveze ape uzate brute amestecate cu apă recirculată (de exemplu pentru studiul încărcării şi al eficacităţii bazinelor de sedimentare primare). În alte cazuri este necesară excluderea influenţei apei recirculate (de exemplu pentru a culege date permiţând evaluarea încărcărilor aduse de efluenţii industriali/menajeri sau pentru controlul efluenţilor industriali).

Prelevarea în aval de canalele de scurgere sau de deversoarele special amenajate (a se vedea 5.1.2) facilitează obţinerea probelor reprezentative.

Pentru prelevările efectuate asupra efluenţilor instalaţiilor de epurare conţinând mai multe unităţi (de exemplu mai multe bazine de sedimentare) trebuie avut grijă ca probele prelevate să fie reprezentative faţă de efluenţii globali şi nu numai faţă de o singură unitate (dar nu şi în cazul în care acesta face obiectul unui studiu specific).

Este necesar să se revadă adesea alegerea punctelor de prelevare, cu scopul ca orice modificare semnificativă adusă procesului de epurare să se găsească în reprezentativitatea prelevării probelor.

De exemplu, trasformarea modului de funcţionare al unui filtru biologic făcându-l să treacă de la o funcţionare "simplă" la o funcţionare "cu recirculare" sau "dublă filtrare în curent invers" poate implica modificarea modului de introducere în staţie a apelor de alimentare sau a apelor de recirculare (de exemplu recircularea continuă a apelor uzate în rezervoarele de apă de ploaie, schimbând punctele de reinjecţie a apelor după epurare).

Atunci când se prelevează probe de ape uzate, trebuie întotdeauna avută mare grijă pentru a elimina sau a reduce la minim puternica eterogenitate datorată prezenţei frecvente a materialelor în suspensie. În acelaşi timp, stratificarea termică a efluenţilor de diferite origini este o problemă curentă întâlnită în cazul prelevării probelor de efluent sau reziduuri industriale şi trebuie deviat pentru a asigura amestecarea apelor înainte de a proceda la prelevări.

5.1.4 Prelevarea calitativă

Este adesea necesar să se efectueze prelevări de la suprafaţă, prin spumare, cu scopul de obţine informaţii calitative asupra prezenţei materiilor emulsionate sau flotante. Este posibil ca în acest caz să se utilizeze sticle cu gât larg, dar se recomandă să se consulte laboratorul de analize.

5.2 Frecvenţa, momentul şi durata prelevărilor

5.2.1 Generalităţi

Prezentul paragraf tratează frecvenţa prelevării probelor (adică numărul de probe prelevate), durata perioadei de prelevare şi momentele prelevării.

5.2.2 Numărul probelor

Secţiunea a treia a ISO 5667-1 specifică regulile generale referitoare la momentul şi frecvenţa prelevărilor. Prezentul paragraf dă reguli generale specifice, adoptate în cazul prelevării de ape uzate. Concentraţia diferitelor substanţe analizate într-un efluent evoluează sub efectul variaţiilor aleatorii şi sistematice. Din punct de vedere teoretic soluţia optimă pentru determinarea valorilor adevărate ar fi utilizarea unui aparat automat care să efectueze continuu analize ale substanţelor considerate. Acest lucru nu este decât rareori aplicabil datorită inadaptabilităţii aparatului la efectuarea pe loc a analizelor substanţelor solicitate, datorită indisponibilităţii sale sau a costului său prea ridicat. Se recomandă să se conducă analizele de probe prelevate la intervale de timp regulate într-o anumită perioadă (perioadă de control). Aceste probe trebuie să fie de preferinţă probe medii, cu excepţia cazurilor în care analizele avute în vedere interzic utilizarea acestor tipuri de probe. Alegerea numărului de probe prelevate în cursul fiecărei perioade de control trebuie să se efectueze pe o bază statistică (a se vedea ISO 2602, ISO 2854 şi ISO 5667-1).

5.2.3 Momentul prelevării

Alegerea momentului şi modului de prelevare a probelor este adesea dictat de obiectivul programului prelevare.

Ca regulă generală, în cazul prelevării apelor uzate şi a efluenţilor industriali, se consideră în mod norr următoarele surse de variaţie a calităţii:

a) variaţii zilnice (în timpul zilei);
b) variaţii săptămânale (de la o zi la alta a săptămânii);
c) variaţli lunare (de la o săptămână la alta);
d) variaţii anuale şi sezoniere;
e) tendinţe.

Dacă variaţiile zilnice sau variaţiile de la o zi la alta în timpul săptămânii sunt reduse sau inexistente, ora şi z săptămânii alese pentru prelevare au relativ puţină importanţă. Soluţia adoptată în acest caz este de a efect prelevarea la intervale regulate în tot cursul anului, în anumite săptămâni la ore şi zile stabilite (alese pe crite comodităţii).

Dacă este importantă natura şi mărimea încercării în anumite puncte este recomandat să se efectueze prelev la orele, zilele, săptămânile sau lunile convenite.

În cazul evacuării efluenţilor industriali cu caracter sezonier sau ciclic, este adesea foarte important să stabilească o corelare între momentele prelevării şi derularea procesului de control; caracterul discontinuu evacuărilor trebuie luat în considerare în programul de prelevare.

Prelevarea de probe vizând punerea în evidenţă a unor tendinţe, trebuie sa fie planificată cu grijă. Pentru detecta tendinţele de la o lună la alta, de exemplu, este preferabil ca întotdeauna să se efectueze prelevări aceiaşi zi a săptămânii cu scopul de a se elimina contribuţia variaţiilor zilnice şi săptămânale în variabilitat totală şi de a permite o mai bună detecţie a tendinţelor.

Odată fixat numărul probelor de prelevare (a se vedea 5.2.2) este convenabil să se aleagă momentele prelevă Prelevarea de probe trebuie să se facă în mod normal la intervale de timp fixate în ansamblul perioa controlate. Aceasta poate fi de un an, câteva luni sau câteva săptămâni sau chiar mai puţin.

Dacă durata perioadei de control este de un an, zilele de prelevare pot fi determinate cu ajutorul formulelor (şi (2) după cum numărul n de probe de prelevat este superior sau inferior lui 25.

Formula (1) indică în timpul căror zile ale anului trebuie în mod normal efectuate prelevările.

$$A+\frac{365}{n},\ A+\frac{365\times2}{n},\ A+\frac{365\times3}{n},\ \ldots\ldots A+\frac{365\times n}{n} \qquad \ldots(1)$$

unde
n este numărul de prelevări;

A este un număr aleatoriu cuprins între $-\frac{365}{n}$ şi 0.

Formula (2) indică în timpul căror săptămâni ale anului trebuie în mod normal să fie efectuate prelevările. Zi aleasă în fiecare săptămână trebuie să fie fixată de asemenea manieră încât să se separtizeze prelevările ansamblul zilelor săptămânii.

$$B+\frac{52}{n},B+\frac{52\times2}{n},B+\frac{52\times3}{n},\ \ldots\ldots\ B+\frac{52\times n}{n} \qquad \ldots(2)$$

unde
n este numărul de prelevări;

B este un număr aleatoriu cuprins între $-\frac{52}{n}$ şi 0.

Este posibil să se utilizeze formule analoage pentru durata altor perioade de control, de exemplu unu, trei, şa luni etc. Durata aleasă trebuie să permită acoperirea ansamblului variaţiilor sezoniere. Odată fixată frecvenţa zilele sau săptămânile de prelevare, este convenabil să se verifice că prelevarea nu este afectată de riscul ur erori sistematice, de exemplu dacă prelevările au loc într-o zi anume sau dacă anumite zile ale săptămânii su sistematic excluse.

5.2.3 Momentul prelevării

Alegerea momentului şi modului de prelevare a probelor este adesea dictat de obiectivul programului prelevare.

Ca regulă generală, în cazul prelevării apelor uzate şi a efluenţilor industriali, se consideră în mod norr următoarele surse de variaţie a calităţii:

a) variaţii zilnice (în timpul zilei);
b) variaţii săptămânale (de la o zi la alta a săptămânii);
c) variaţii lunare (de la o săptămână la alta);
d) variaţii anuale şi sezoniere;
e) tendinţe.

Dacă variaţiile zilnice sau variaţiile de la o zi la alta în timpul săptămânii sunt reduse sau inexistente, ora şi z săptămânii alese pentru prelevare au relativ puţină importanţă. Soluţia adoptată în acest caz este de a efect prelevarea la intervale regulate în tot cursul anului, în anumite săptămâni la ore şi zile stabilite (alese pe criter comodităţii).

Dacă este importantă natura şi mărimea încercării în anumite puncte este recomandat să se efectueze prelev la orele, zilele, săptămânile sau lunile convenite.

În cazul evacuării efluenţilor industriali cu caracter sezonier sau ciclic, este adesea foarte important să stabilească o corelare între momentele prelevării şi derularea procesului de control; caracterul discontinuu evacuărilor trebuie luat în considerare în programul de prelevare.

Prelevarea de probe vizând punerea în evidenţă a unor tendinţe, trebuie sa fie planificată cu grijă. Pentru detecta tendinţele de la o lună la alta, de exemplu, este preferabil ca întotdeauna să se efectueze prelevări aceiaşi zi a săptămânii cu scopul de a se elimina contribuţia variaţiilor zilnice şi săptămânale în variabilitat totală şi de a permite o mai bună detecţie a tendinţelor.

Odată fixat numărul probelor de prelevare (a se vedea 5.2.2) este convenabil să se aleagă momentele prelevăr Prelevarea de probe trebuie să se facă în mod normal la intervale de timp fixate în ansamblul perioad controlate. Aceasta poate fi de un an, câteva luni sau câteva săptămâni sau chiar mai puţin.

Dacă durata perioadei de control este de un an, zilele de prelevare pot fi determinate cu ajutorul formulelor (şi (2) după cum numărul n de probe de prelevat este superior sau inferior lui 25.

Formula (1) indică în timpul căror zile ale anului trebuie în mod normal efectuate prelevările.

$$A+\frac{365}{n},\ A+\frac{365\times2}{n},\ A+\frac{365\times3}{n},\ \ldots\ldots A+\frac{365\times n}{n} \qquad \ldots(1)$$

unde
n este numărul de prelevări;

A este un număr aleatoriu cuprins între $-\frac{365}{n}$ şi 0.

Formula (2) indică în timpul căror săptămâni ale anului trebuie în mod normal să fie efectuate prelevările. Zi aleasă în fiecare săptămână trebuie să fie fixată de asemenea manieră încât să se separtizeze prelevările ansamblul zilelor săptămânii.

$$B+\frac{52}{n},B+\frac{52\times2}{n},B+\frac{52\times3}{n},\ \ldots\ldots\ B+\frac{52\times n}{n} \qquad \ldots(2)$$

unde
n este numărul de prelevări;

B este un număr aleatoriu cuprins între $-\frac{52}{n}$ şi 0.

Este posibil să se utilizeze formule analoage pentru durata altor perioade de control, de exemplu unu, trei, şas luni etc. Durata aleasă trebuie să permită acoperirea ansamblului variaţiilor sezoniere. Odată fixată frecvenţa zilele sau săptămânile de prelevare, este convenabil să se verifice că prelevarea nu este afectată de riscul un erori sistematice, de exemplu dacă prelevările au loc într-o zi anume sau dacă anumite zile ale săptămânii sur sistematic excluse.

Pentru a obţine probe reprezentative se recomandă în general să se preleveze probe punctuale de 200 ml la 300 ml.

5.3.2 Măsurare continuă

Măsurarea continuă constituie o altă metodă posibilă de prelevare şi analiză, aplicabilă în anumite cazuri. Măsurările pot fi efectuate direct în efluentul rezidual sau într-o buclă de prelevare. Măsurările sunt bazate pe utilizarea electrozilor sau a instrumentelor de analiză automată presupunând un înregistrator sau un sistem de detectare a datelor. Această metodă fiind aplicabilă din punct de vedere tehnic şi justificată economic, permite obţinerea unei cantităţi de informaţii considerabile în materie de epurare a apelor uzate, deoarece ea permite în general o mai bună cuantificare a variaţiilor de calitate, care sunt importante în apele reziduale. Deşi aparatura destinată controlului în flux continuu este limitată, există un anumit număr de aplicaţii (de exemplu, măsurarea pH-ului şi a temperaturii, dozarea oxigenului dizolvat) pentru care această tehnică poate înlocui eficient metodele de prelevare.

5.4 Conservare, transport şi depozitare probe

ISO 5667-3 descrie în detaliu metodele de conservare, transport şi depozitare a probelor destinate analizei apei. Mijlocul cel mai curent de conservare a probelor de apă uzată constă în răcirea lor la o temperatură cuprinsă între 0°C şi 4°C. Durata stabilităţii probelor depozitate la această temperatură şi la întuneric este în mod normal de 24 h. Informaţii detaliate legate de acest subiect sunt indicate în ISO 5667-3.
În cazul anumitor substanţe analizate este admis să se congeleze probele (la mai puţin de -18°C) cu scopul de a asigura stabilitatea pe termen lung.
În cazul prelevării de probe medii pe perioade lungi, este convenabil să se considere conservarea ca parte integrantă a prelevării.
Este uneori necesar să se utilizeze mai multe dispozitive de prelevare cu scopul de a dispune în final atât de probe care au suferit de un tratament de conservare, cât şi de probe care nu au suferit de un astfel de tratament.
Se recomandă ca întotdeauna să se asigure consultarea laboratorului de analize asupra alegerii metodei de conservare şi a modului de transport şi depozitare ulterioară.

6 ASPECTE REFERITOARE LA SECURITATE

Diviziunea 7 a standardului ISO 5667-1 oferă regulile generale de securitate. Aceste reguli ca şi cele descrise în prezenta parte a ISO 5667, nu pot totuşi să se substituie regulilor sau regulamentelor locale şi/sau naţionale.

6.1 Atunci când se lucrează în canale de scurgere, bazine de decantare şi staţii de tratare a apelor uzate este obligatoriu să se aibă în vedere următoarele riscuri:
a) riscul unei explozii rezultând din prezenţa amestecurilor de gaze detonante în canalele de scurgere;
b) riscul otrăvirii rezultând din prezenţa gazelor toxice cum ar fi hidrogenul sulfurat (H_2S) sau monoxidului de carbon (CO);
c) riscul sufocării rezultând din lipsa oxigenului;
d) riscul unor maladii rezultând din prezenţa organismelor patogene în apele reziduale;
e) riscul rănirilor fizice rezultând dintr-o cădere sau alunecare;
f) riscul de înnecare;
g) riscul rănirii rezultând din căderea obiectelor.

6.2 Înainte de a pătrunde într-un spaţiu închis, trebuie procedat la următoarele verificări în partea superioară şi inferioară.
a) Verificarea absenţei riscului de explozie cu ajutorul unei explozimetru sau altui instrument similar;
b) Verificarea absenţei hidrogenului sulfurat (H_2S) şi a monoxidului de carbon (CO) şi eventual a altui gaz toxic cu ajutorul unui detector adecvat;
c) Verificarea conţinutului de oxigen, care trebuie să fie în cantitate suficientă [aproximativ 20% (V/V)].
Dacă aceste verificări indică condiţii de lucru inacceptabile, este recomandat să se ventileze canalul de scurgere sau căminul de vizitare până la obţinerea unor condiţii de lucru acceptabile. Se poate porni apoi la lucru luând următoarele precauţii.
d) Să nu se pătrundă într-un spaţiu închis decât în prezenţa unor alte persoane în exterior, în număr suficient pentru a putea interveni pentru salvare. Orice operator care pătrunde într-u spaţiu închis trebuie să poarte îmbrăcăminte de protecţie şi să fie legat de exterior printr-un cordon de securitate. Trebuie să fie posibilă în permanent comunicarea directă cu toţi operatorii.
e) Orice persoană care pătrunde într-un cămin de vizitare sau într-un spaţiu închis trebuie să posede un aparat de protecţie respiratorie, chiar dacă s-a verificat în prealabil calitatea atmosferei interioare. Cel puţin doi membrii

echipei de ajutor rămasă în exterior trebuie să poarte aparate de protecţie respiratorie în eventualitatea salvării.
Să se poarte o îmbrăcăminte de protecţie adecvată, compusă din: combinezon, cisme de cauciuc, mănuşi şi
ască.
) Orice persoană care pătrunde într-un spaţiu închis trebuie să poarte un aparat adecvat de control al
tmosferei. Dacă acest aparat indică periculozitatea condiţiilor atmosferice, toate persoanele prezente în spaţiul
ichis trebuie să fie evacuate imediat.
ste obligatorie ventilarea ulterioară până la obţinerea unei atmosfere respirabile.
) În cazul unui posibil contact cu apele reziduale, este obligatoriu să se respecte reguli de igienă foarte stricte.
ersoanele expuse nu trebuie să mănânce, nici să bea, nici să fumeze înainte de a se spăla în întregime.
mbrăcămintea şi echipamentul trebuie în egală măsură spălate şi dezinfectate după utilizare.

.3 Numeroase reglementări naţionale cuprind prescripţii relative la vaccinarea persoanelor în contact cu pele reziduale. Aceste prescripţii trebuie de asemenea respectate de persoanele care efectuează prelevarea.

.4 Prelevările în mediul urban sunt adesea efectuate din canalele de scurgere sau din cămine de vizitare ccesibile din stradă. Circulaţia automobilelor în acest caz constituie un pericol serios. Dacă circulaţia este eviată trebuie asigurate măsurile necesare cu poliţia şi autorităţile locale. Trebuie folosite neapărat panouri şi mini de semnalizare adecvate. Chiar dacă aceste măsuri preventive au fost luate, persoanele care efectuează relevarea trebuie să fie conştiente de pericolul la care se expun.

IDENTIFICAREA PROBELOR ŞI RAPOARTELE DE PRELEVARE

rebuie să se dispună de un formular de prelevare imprimat care să cuprindă informaţii adecvate din următoarele:
locul de prelevare;
descrierea sumară a punctului de prelevare;
date referitoare la începutul şi sfârşitul prelevării;
ora începutului şi sfârşitului prelevării;
durata perioadei de prelevare;
obiectivul prelevării;
descrierea detaliată a metodei de prelevare;
descrierea detaliată a măsurătorilor la faţa locului.
Se recomandă să se noteze la rubrica "observaţii" (a se vedea anexa A) particularităţile fiecărui caz întâlnit. De egulă responsabilul decide asupra procedurii de încercare, a volumului de prelevare şi a desemnării locului de relevare.
Formularul de prelevare trebuie să fie aplicabil pentru punctele de prelevare permanente şi ocazionale.
Raportul de prelevare trebuie, dacă este cazul, să fie însoţit de o schiţă în care trebuie să fie identificat locul şi ă se prezinte factorii importanţi pentru calitatea prelevării (circulaţia rutieră, situaţia clădirilor, planul instalaţiilor tc.).
Se vor nota în rubrica "observaţii" detaliile referitoare, de exemplu, la conservarea şi depozitarea probelor înainte le sosirea în laborator, la modificările observate, la prelevarea paralelă de probe martor, la prezenţa martorilor şi în cazul incidentelor sau al unor probleme de poluare excesivă, la natura, originea, volumul substanţelor oluante prezente şi la zonele atinse.
Anexa A prezintă modelul de formular recomandat pentru rapoartele de prelevare efectuate asupra apelor uzate le origine menajeră sau industrială.

ANEXA A
(NORMATIV

RAPORT DE PRELEVARE A APELOR UZATE MENAJERE SAU INDUSTRIALE

Locul (Locurile):
Denumirea codificată:

Metodă de prelevare: Probă punctuală.....
Medie depinzând de timp:.....
Medie depinzând de debit:.....
Echipament utilizat:.....

Interval de timp sau de debit
dintre două prelevări..... min sau m^3
Volumul de probă punctuală..... ml

Începutul prelevării..... (data şi ora)
Sfârşitul prelevării..... (data şi ora)

Metodă de conservare:

Măsurători la faţa locului:

Analiza	Rezultat	Unitate de măsură	Ora

Metode de control al calităţii:

Observaţii referitoare la prelevare:

Nume, data şi semnătura

Sfârşitul traducerii în limba română

Membrii Comitetului Tehnic nr. 52 "Calitatea apei" care au participat la elaborarea prezentul standard:

PREŞEDINTE:	chim.Victoria Mărculescu	
SECRETAR:	ing. Mariana Stănciulescu	- Institutul de Cercetare Ingineria Mediului
REPREZENTANT IRS:	dr. Ion Ilie Dragotă	
MEMBRI:	ing. Renata Scarlat	- Ministerul Apelor, Pădurilor Protecţiei Mediului
	biol. Păuna Marin	- Institutul de Igienă şi Sănătate Publică Bucureşti
	chim. Ecaterina Grosu	- LACECA S.A.
	chim. Viorel Blănaru	- Academia de Ştiinţe Agricole Silvice - Institutul de Pedologie Agronomie
	ing. Daniela Florea	- Institutul de Cercetare Ingineria Mediului
	biochim. Mariana Badea	- Institutul de Cercetare Ingineria Mediului
	biol. Ene Liculescu	- Institutul de Cercetări pen Epurarea Apelor Reziduale
	dr. chim. Angela Ionescu	- Institutul de Cercetări per Epurarea Apelor Reziduale
	ing. Mihaela Babău	- Institutul de Cercetări per Epurarea Apelor Reziduale
	chim. Alex. Lăzărescu	- Institutul de Cercetări per Epurarea Apelor Reziduale

Un standard român nu conţine neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utiliza standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediţii şi a tu modificărilor.
Informaţiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificările etc.) sunt publ în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Numărul modificării	Buletinul Standardizării Nr/an	Punctele modificate

LEI

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM SR ISO 7218:2002

STANDARD MOLDOVEAN

Microbiologia alimentelor şi furajelor

REGULI GENERALE PENTRU EXAMENELE MICROBIOLOGICE

Ediţie oficială

S.A. «APĂ-CANAL CHIŞINĂU»
BIBLIOTECA
Intrare Nr. 52.08.02

Departamentul "Moldova-Standard"
Chişinău

DOCUMENT NORMATIV
INSM
MOLDOVA-STANDARD
15 02 2003

CSM 07.100.30

DEPARTAMENTUL "MOLDOVA-STANDARD"
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR ISO 7218:2002

Microbiologia alimentelor şi furajelor
REGULI GENERALE PENTRU EXAMENELE MICROBIOLOGICE

EQV SR ISO 7218:2000

Microbiology of food and animal feeding stuffs
GENERAL RULES FOR MICROBIOLOGICAL EXAMINATIONS

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Departamentului "Moldova-Standard" nr. 1200-ST din 13.11.2002 cu aplicare din 15.01.2003

DESCRIPTORI | Produs agricol, produs alimentar, produs pentru hrana animalelor, încercare biologică, analiză microbiologică, eşantionare, specii de analizat, echipament pentru analiză, condiţii generale

Departamentul "Moldova-Standard", str. E. Coca nr.28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax: 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2002

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Departamentului "Moldova-Standard".

PREAMBUL NAȚIONAL

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR ISO 7218:2000 "Microbiologia alimentelor și furajelor. Reguli generale pentru examenele microbiologice". Drepturile de autor aparțin ASRO și ISO.

Pentru standardul la care se face referire în prezentul standard există următorul standard național corespunzător:

ISO 6887:1983[1)] Microbiologie. Directive generale pentru pregătirea diluțiilor în vederea examenului microbiologic	NEQ	GOST 26669-85 Produse alimentare și gustative. Pregătirea probelor pentru analize microbiologice

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Микробиология продуктов питания и кормов. Общие правила микробиологических исследований

1) ISO 6887:1983 a fost revizuit. În prezent este în vigoare ISO 6887-1:1999.

ICS 07.100.30

ASRO
STANDARD ROMÂN

SR ISO 7218
Noiembrie 2000
Indice de clasificare N 01

MICROBIOLOGIA ALIMENTELOR ŞI FURAJELOR
Reguli generale pentru examenele microbiologice

IDT ISO 7218:1996

Microbiology of food and animal feeding stuffs-General rules for microbiological examinations

Microbiologie des aliments-Règles générales pour les examens microbiologiques

APROBARE | Aprobat de Preşedintele ASRO la 11 iulie 2000

CORESPONDENŢĂ | Prezentul standard este identic cu Standardul Internaţional ISO 7218:1996, Microbiologia alimentelor şi furajelor - Reguli generale pentru examenele microbiologice

This standard is identical with the International Standard ISO 7218:1996, Microbiology of food and animal feeding stuffs- General rules for microbiological examinations

La présente norme est identique à la Norme internationale ISO 7218:1996, Microbiologie des aliments - Règles générales pour les examens microbiologiques

DESCRIPTORI TIT | Produs agricol, produs alimentar, produs pentru hrana animalelor, încercare biologică, analiză microbiologică, eşantionare, specii de analizat, echipament pentru analiză, condiţii generale

ASOCIAŢIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO)
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
TP: Direcţia generală: (401) 650.20.80/212; 650.20.80/284; TF (401) 315.58.70;
Direcţia de standardizare: (401) 310.43.08; (401) 310.43.09

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO.

PREAMBUL NAȚIONAL

Prezentul standard reprezintă traducerea versiunii engleze a ISO 7218:1996.

Versiunea română a fost recunoscută de ISO ca având aceeaşi valabilitate ca versiunea oficială.

Pentru Standardul Internațional la care se face referire există standard român corespunzător:

ISO 6887:1983[1)]	IDT	SR ISO 6887:1996
Microbiologie - Directive generale pentru prepa-rarea diluțiilor în vederea examenului microbiologic		Microbiologie. Directive generale pentru prepa-rarea diluțiilor în vederea examenului microbiologic

În textul standardului au fost introduse trei note naționale, fie pentru corectarea unor valori, fie pentru explicitarea unor abrevieri.

Cuvintele "standard internațional" din textul preluat se citesc "standard român".

CUP

1
2
3
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
4.1
4.1
4.1
4.1
4.1
4.1
4.1
4.1
4.1
5
5.
5.
6
6.
6.
6.
6.
6.
6.
7
7.
7.
7.
7.
7.
7.
7.
7.

1) ISO 6887:1983 a fost revizuit. În prezent, în vigoare ISO 6887-1,-2:1999.

Versiunea română

Microbiologia alimentelor şi furajelor.
Reguli generale pentru examenele microbiologice

CUPRINS

Pagina

1 Obiect ... 5
2 Referinţe normative ... 5
3 Premize ... 5
3.1 Spaţii de lucru ... 5
3.2 Spaţii auxiliare ... 5
3.3 Amplasare încăperi ... 5
3.4 Dotare încăperi ... 6
3.5 Întreţinere şi verificare ... 7
4 Aparatură şi materiale ... 7
4.1 Camere de microbiologie ... 7
4.2 Balanţă ... 8
4.3 Omogenizator ... 8
4.4 pH-metru ... 9
4.5 Autoclavă ... 9
4.6 Termostat ... 10
4.7 Cameră de refrigerare sau frigorifică ... 11
4.8 Congelator ... 11
4.9 Baie termoreglabilă ... 12
4.10 Etuvă ... 12
4.11 Cuptor cu microunde ... 13
4.12 Microscop optic ... 13
4.13 Bec de gaz sau incinerator ... 13
4.14 Aparat pentru repartizarea mediilor de cultură şi a reactivilor ... 13
4.15 Agitator mecanic ... 14
4.16 Dispozitiv pentru numărarea coloniilor ... 14
4.17 Aparat pentru cultivare în atmosferă modificată ... 14
4.18 Alte aparate ... 14
5 Personal ... 15
5.1 Competenţă ... 15
5.2 Igienă ... 15
6 Pregătire materiale ... 15
6.1 Pregătire ... 15
6.2 Sterilizare ... 16
6.3 Materiale de unică folosinţă ... 16
6.4 Păstrarea materialelor curate ... 16
6.5 Păstrarea materialelor sterile ... 16
6.6 Decontaminare ... 16
6.7 Spălare ... 16
7 Preparare şi sterilizare medii de cultură şi reactivi ... 17
7.1 Apă distilată ... 17
7.2 Preparare medii de cultură ... 17
7.3 Sterilizare ... 18
7.4 Păstrare ... 18
7.5 Topire medii de cultură solide ... 19
7.6 Regenerare medii de cultură ... 19
7.7 Pregătire cutii Petri ... 19

8 Eşantioane pentru laborator 19
8.1 Eşantionare 19
8.2 Transport 20
8.3 Recepţie şi depozitare 20
8.4 Probe luate în lucru 21
8.5 Conservare şi distrugere eşantioane pentru laborator 21

9 Tehnici de examinare şi exprimare rezultate 21
9.1 Măsuri de igienă în timpul examinării 21
9.2 Preparare suspensie iniţială şi diluţii 22
9.3 Numărare în cazul folosirii unui mediu solid 22
9.4 Numărare în cazul folosirii unui mediu lichid: Tehnica numărului cel mai probabil 27
9.5 Metodă de evidenţiere 29
9.6 Tehnici de bază pentru identificare 30

Anexe

A Limite ale intervalului de încredere pentru numerele estimate 34
B Tabele NCP 36
C Bibliografie 38

Versiunea română

Microbiologia alimentelor şi furajelor.
Reguli generale pentru examenele microbiologice

CUPRINS

Pagina

1 Obiect ... 5
2 Referinţe normative ... 5
3 Premize ... 5
3.1 Spaţii de lucru ... 5
3.2 Spaţii auxiliare ... 5
3.3 Amplasare încăperi ... 5
4 Dotare încăperi ... 6
3.5 Întreţinere şi verificare ... 7
4 Aparatură şi materiale ... 7
4.1 Camere de microbiologie ... 7
4.2 Balanţă ... 8
4.3 Omogenizator ... 8
4.4 pH-metru ... 9
4.5 Autoclavă ... 9
4.6 Termostat ... 10
4.7 Cameră de refrigerare sau frigorifică ... 11
4.8 Congelator ... 11
4.9 Baie termoreglabilă ... 12
4.10 Etuvă ... 12
4.11 Cuptor cu microunde ... 13
4.12 Microscop optic ... 13
4.13 Bec de gaz sau incinerator ... 13
4.14 Aparat pentru repartizarea mediilor de cultură şi a reactivilor ... 13
4.15 Agitator mecanic ... 14
4.16 Dispozitiv pentru numărarea coloniilor ... 14
4.17 Aparat pentru cultivare în atmosferă modificată ... 14
4.18 Alte aparate ... 14
5 Personal ... 15
5.1 Competenţă ... 15
5.2 Igienă ... 15
6 Pregătire materiale ... 15
6.1 Pregătire ... 15
6.2 Sterilizare ... 16
6.3 Materiale de unică folosinţă ... 16
6.4 Păstrarea materialelor curate ... 16
6.5 Păstrarea materialelor sterile ... 16
6.6 Decontaminare ... 16
6.7 Spălare ... 16
7 Preparare şi sterilizare medii de cultură şi reactivi ... 17
7.1 Apă distilată ... 17
7.2 Preparare medii de cultură ... 17
7.3 Sterilizare ... 18
7.4 Păstrare ... 18
7.5 Topire medii de cultură solide ... 19
7.6 Regenerare medii de cultură ... 19
7.7 Pregătire cutii Petri ... 19

8 Eşantioane pentru laborator 19
8.1 Eşantionare 19
8.2 Transport 20
8.3 Recepţie şi depozitare 20
8.4 Probe luate în lucru 21
8.5 Conservare şi distrugere eşantioane pentru laborator 21

9 Tehnici de examinare şi exprimare rezultate 21
9.1 Măsuri de igienă în timpul examinării 21
9.2 Preparare suspensie iniţială şi diluţii 22
9.3 Numărare în cazul folosirii unui mediu solid 22
9.4 Numărare în cazul folosirii unui mediu lichid: Tehnica numărului cel mai probabil 27
9.5 Metodă de evidenţiere 29
9.6 Tehnici de bază pentru identificare 30

Anexe

A Limite ale intervalului de încredere pentru numerele estimate 34
B Tabele NCP 36
C Bibliografie 38

PREAMBUL

ISO (Organizația Internațională de Standardizare) este o federație mondială de organisme naționale de standardizare (comitete membre ale ISO). Elaborarea standardelor internaționale este, în general, încredințată comitetelor tehnice ale ISO. Fiecare comitet membru, interesat într-o tematică pentru care a fost creat comitetul, are dreptul să facă parte din acel comitet tehnic. Organizațiile internaționale, guvernamentale și neguvernamentale, care întrețin legături cu ISO, participă, de asemenea, la lucrări. ISO colaborează strâns cu Comisia Electrotehnică Internațională (CEI), în ceea ce privește standardizarea în domeniul electrotehnic.

Proiectele de standarde internaționale, adoptate de comitetele tehnice, sunt supuse votului comitetelor membre. Publicarea lor ca standarde internaționale implică aprobarea a cel puțin 75% din comitetele membre care au votat.

Standardul internațional ISO 7218 a fost elaborat de Comitetul Tehnic ISO/TC 34, *Produse agricole alimentare*, Subcomitetul SC 9, *Microbiologie*.

Această a doua ediție anulează și înlocuiește prima ediție (ISO 7218:1985), care a fost revizuită din punct de vedere tehnic.

Anexele A și B fac parte integrantă din prezentul Standard Internațional. Anexa C este dată cu titlu informativ.

INTRODUCERE

Atunci când se efectuează analize microbiologice, este deosebit de important

- să se izoleze şi să se numere numai acele microorganisme care sunt prezente în eşantioane, şi

- ca acele microorganisme să nu contamineze mediul.

Pentru a realiza acestea, este necesar a se supraveghea igiena personalului şi a se utiliza, pe cât este posibil, tehnici de lucru în condiţii aseptice (a se vedea capitolul 5).

Pentru că nu este posibil de a da în acest Standard Internaţional decât câteva exemple de măsuri de precauţie care trebuie luate în timpul examenului microbiologic, este esenţială cunoaşterea aprofundată a tehnicilor microbiologice şi a microorganismelor implicate. Este important ca analizele să se desfăşoare cu cât mai multă acurateţe, incluzând calcularea numărului de microorganisme şi variabilitatea rezultatelor (parte din aceasta este dată de limitele de încredere; a se vedea capitolul 9).

În final, cel ce efectuează analiza este responsabil să judece dacă manipulările au fost sigure şi pot fi considerate ca reprezentând tehnica de laborator corectă.

Numeroase manipulări pot, de exemplu, să antreneze involuntar contaminări încrucişate şi analistul trebuie să verifice întotdeauna precizia rezultatelor obţinute prin tehnica pe care o foloseşte.

Pentru ca examinarea să se desfăşoare corect, este necesar să se ia anumite măsuri de precauţie privind construcţia şi dotarea laboratoruiui (a se vedea capitolul 3).

Anumite măsuri sunt necesare nu numai din motive igienice, dar şi pentru a se asigura reproductibilitatea rezultatelor. Nu este posibil să se specifice toate măsurile care trebuie luate în toate circumstanţele, dar în acest Standard Internaţional sunt descrise recomandările principale din etapele de preparare, sterilizare şi depozitare a mediilor şi materialelor (a se vedea capitolele 6 şi 7).

Dacă sunt respectate indicaţiile conţinute în prezentul Standard Internaţional, se contribuie la protecţia sănătăţii personalului. Informaţii suplimentare asupra acestui subiect se găsesc în literatura menţionată în lista bibliografică din anexa C.

1 OBIECT

Prezentul Standard Internațional stabilește directivele generale pentru efectuarea examenelor microbiologice în conformitate cu standarde specifice.

Scopul acestui Standard Internațional este de a ajuta validitatea examinărilor, de a preciza că tehnicile generale utilizate pentru efectuarea acestor examinări sunt aceleași în toate laboratoarele, de a obține rezultate asemănătoare în laboratoare diferite și de a contribui la protecția sănătății personalului din laborator, evitând riscul de infecție.

Acest Standard Internațional poate fi folosit în întregime sau parțial pentru acreditarea laboratoarelor de către organizațiile naționale.

2 REFERINȚE NORMATIVE

Standardele de mai jos conțin prevederi care, urmare referinței care se face în acest text, constituie prevederi valabile pentru prezentul Standard Internațional. În momentul publicării, edițiile indicate erau în vigoare. Toate standardele sunt supuse revizuirii și părțile care încheie acorduri bazate pe prezentul Standard Internațional sunt invitate să caute posibilitatea de a aplica cele mai recente ediții ale standardelor indicate mai jos. Membrii CEI și ISO dețin catalogul standardelor internaționale în vigoare.

ISO 6887:1983, Microbiology – General guidance for the preparation of dilutions for microbiological examination

3 PREMIZE

3.1 Spații de lucru

Spațiile necesare operațiilor specifice laboratoarelor de microbiologie sunt următoarele:

- spații pentru recepția, depozitarea, pregătirea și prelucrarea eșantioanelor;
- spații pentru prepararea și sterilizarea mediilor de cultură și a materialelor;
- încăperi pentru efectuarea analizelor: cântărire, realizarea diluțiilor, inoculare, subcultivare, incubare, păstrarea tulpinilor etc;
- încăperi pentru decontaminarea și curățarea materialelor și pentru înlăturarea materialelor infectate.

3.2 Spații auxiliare

Spațiile incluse în această categorie sunt, de exemplu:

- intrări, coridoare, scări, lifturi, lifturi de marfă;
- spații administrative (de exemplu: secretariat, birouri, camere de documentare etc.);
- vestiare și toalete;
- arhivă;
- depozite.

3.3 Amplasare încăperi

Mediul în care se desfășoară analizele nu trebuie să afecteze corectitudinea acestora.

Este necesar să se asigure, în încăperi, protecția împotriva riscului contaminărilor încrucișate. Realizarea acestui scop poate fi sprijinit de aplicarea principiului "fără drum de întoarcere":

Este necesar să se ia măsuri de protecție împotriva factorilor externi ca: temperatură excesivă, umiditate, praf, aburi, vapori, zgomot, vibrații, expunere la lumina solară directă etc.

Încăperea trebuie să fie suficient de mare, pentru a putea menține spațiile de lucru curate și în ordine. Pentru încăperile în care se efectuează determinările, se recomandă aproximativ 20 m^2 pentru fiecare microbiolog.

În timpul desfășurării analizelor, se permite în încăpere numai accesul persoanelor care efectuează analizele.

Se prevăd camere separate și/sau spații separate și/sau nișe pentru următoarele operații:

- recepția și depozitarea eșantioanelor;
- pregătirea eșantioanelor, în special în cazul materiilor prime (de exemplu, produse sub formă de praf care conțin un număr ridicat de microorganisme);
- manipularea germenilor patogeni (de exemplu, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes*);
- prepararea și sterilizarea mediilor de cultură și a materialelor;
- spălarea sticlăriei și a altor materiale, cât și decontaminarea materialelor și a mediilor de cultură contaminate;
- verificarea sterilității produselor alimentare.

Separat de acestea, mai este necesar să se ia în considerare:

- spațiile folosite pentru prepararea mediilor de cultură și camerele pentru sterilizarea mediilor de cultură și a materialelor; și
- spațiile de decontaminare a materialelor contaminate și spațiile pentru spălarea materialelor.

Termostatele, frigiderele și congelatoarele pot fi amplasate în camere specifice, special adaptate.

3.4 Dotare încăperi

3.4.1 Locurile în care se efectuează analizele microbiologice se dotează corespunzător, pentru a reduce riscurile contaminării cu praf și deci cu microorganisme:

- pereții, tavanele, podelele trebuie să fie netede, ușor de curățat și rezistente la detergenții și dezinfectanții folosiți în laboratoare;
- nu se permit conducte de apă care să traverseze spațiile, decât dacă sunt închise ermetic;
- pe dinafara geamurilor se pot instala sisteme de protecție față de radiațiile solare, cu excepția anumitor cazuri;
- ferestrele și ușile trebuie să poată fi închise ermetic în timpul desfășurării analizelor, pentru a evita curenții de aer; de altfel, ele se proiectează astfel încât să împiedice formarea prafului și să fie ușor de curățat.

3.4.2 Temperatura ambiantă și calitatea aerului (conținutul de microorganisme, umiditatea, conținutul de pulberi etc.) trebuie să fie corespunzătoare desfășurării analizelor. În acest scop, se recomandă un sistem de ventilație prin filtru pentru aerul aspirat.

Când analizele se desfășoară în atmosferă cu contaminare scăzută, încăperea se prevede cu o nișă cu flux de aer laminar și/sau cu o nișă complet închisă.

Aceste instalații trebuie prevăzute cu instrucțiuni de folosire.

3.4.3 Scaunele de laborator și mobilierul se confecționează din material neted, impermeabil, ușor de curățat și dezinfectat. Pentru a preveni depunerea prafului, se recomandă, dacă este posibil, ca dulapurile să fie până la plafon.

Mobilierul de laborator se proiectează astfel încât să permită curățarea podelelor (de exemplu, mobilier mobil).

Este necesar să existe facilități pentru păstrarea documentației utilizate în timp ce se manipulează probe, medii de cultură, reactivi etc.

NOTA – Se recomandă ca documentele şi cărţile care nu se folosesc în mod curent să se păstreze în afara spaţiilor de analiză.

3.4.4 Încăperile trebuie să fie bine iluminate, cu evitarea interferării radiaţiilor reflectate. Este recomandabil să se evite, pe cât posibil, expunerea meselor de lucru şi a aparaturii sensibile (în special a termostatelor) la acţiunea directă a luminii solare.

3.5 Întreţinere şi verificare

Podelele, pereţii, plafoanele, scaunele de laborator, mobilierul se întreţin în mod regulat şi se repară, pentru a se evita formarea crăpăturilor, unde se poate acumula murdărie, care reprezintă o sursă de contaminare.

Curăţenia regulată şi dezinfecţia trebuie să conducă la păstrarea condiţiilor corespunzătoare desfăşurării analizelor.

Sistemele de ventilaţie şi filtrele acestora se controlează periodic şi se schimbă ori de câte ori este necesar.

Calitatea microbiologică a suprafeţelor şi a aerului se controlează periodic.

Contaminarea suprafeţelor se poate aprecia prin aplicarea directă, pe suprafaţă, a unei cutii de contact, ce conţine agenţi de neutralizare corespunzători. Calitatea aerului se poate examina prin expunerea, timp de 15 min, a unei cutii Petri deschise, care conţine un mediu de cultură neselectiv, cu agar [de exemplu, mediu pentru numărarea microorganismelor (PCA)[N1)]].

NOTA – Se pot folosi şi alte metode pentru aprecierea contaminării suprafeţelor şi a aerului.

4 APARATURĂ ŞI MATERIALE

În general, toate aparatele şi materialele se păstrează curate şi în condiţii corespunzătoare lucrului.

Se supraveghează operaţiunile de întreţinere. Se verifică, cu regularitate, instrumentele de control.

4.1 Camere de microbiologie

4.1.1 Descriere

Camera pentru analizele microbiologice este un loc de muncă fără praf, echipat cu flux de aer laminar, pe orizontală sau verticală. În microbiologie se utilizează laboratoare protejate, pentru a se reţine microorganismele pe filtru.

Convenţional, pentru laboratoarele de microbiologie alimentară numărul de particule nu trebuie să depăşească 4000 pe metru cub, iar dimensiunea acestora nu trebuie să depăşească 0,5 µm.

Camerele de microbiologie sunt de două tipuri:

a) camere cu aer curat, care asigură protecţia produsului faţă de contaminarea externă şi micşorează contaminarea produsă de analist;

b) camere de siguranţă (boxe), care asigură protecţia produsului faţă de contaminări externe şi protejează, de asemenea, analistul şi mediul înconjurător.

Boxele se folosesc la toate lucrările în care sunt implicaţi germeni patogeni.

4.1.2 Întreţinere şi verificare

Eficienţa boxei se verifică la recepţie şi după aceea, la intervale regulate, de o persoană calificată (se recomandă verificarea anuală). În cazul laboratoarelor cu prefiltre, acestea se schimbă cu regularitate.

Camerele de microbiologie se curăţă şi se dezinfectează după folosire. Verificarea periodică a oricărei contaminări microbiene trebuie să cuprindă şi controlul suprafeţelor de lucru şi al pereţilor laboratorului.

NOTĂ NAŢIONALĂ N1) - PCA reprezintă prescurtarea de la" Plate Count Agar".

Verificarea periodică a nivelului de contaminare cu microorganisme se efectuează folosind materiale uzuale. De exemplu, se expun, în fiecare laborator, mai multe cutii Petri deschise, ce conţin un mediu de cultură neselectiv cu agar (de exemplu, PCA), timp de 30 min.

Se pot folosi şi alte metode.

4.2 Balanţă

4.2.1 Mod de folosire

Laboratorul de microbiologie alimentară se dotează cu balanţe, al căror grad de exactitate să poată cuprinde diferitele produse ce se cântăresc. În general, sunt necesare două grade de exactitate: ± 0,01 g şi ± 0,0001 g.

Aceste balanţe se folosesc mai ales pentru cântărirea probei luate în lucru din eşantionul pentru analiză, precum şi a componentelor mediilor de cultură şi a reactivilor. Se mai poate extinde folosirea lor şi la măsurarea volumului lichidelor de diluare, prin cântărire.

4.2.2 Întreţinere şi verificare

Balanţa se aşază pe un suport orizontal stabil şi se protejează împotriva vibraţiilor.

Aceasta se verifică, cu regularitate, prin reglare faţă de etaloane de lucru (de preferinţă în fiecare zi de lucru). Cel puţin o dată pe an, se verifică, în totalitate, de o persoană calificată.

Platanul balanţei se curăţă, dacă este necesar, după fiecare folosire şi cel puţin o dată pe zi. Mecanismul se curăţă şi se verifică de un inginer calificat în întreţinere, cel puţin o dată pe an.

4.3 Omogenizator

4.3.1 Descriere

Acest aparat este folosit pentru prepararea suspensiei iniţiale, din probele luate în lucru din produsele care nu sunt lichide.

Se pot folosi următoarele aparate:

- un omogenizator peristaltic cu saci de material plastic, sterili şi cu dispozitiv pentru reglarea vitezei şi a timpului; sau
- un omogenizator rotativ, a cărui viteză de rotaţie este cuprinsă între 8000 r/min şi 45000 r/min inclusiv, cu vase de sticlă sterilizabile sau recipiente de metal prevăzute cu capac.

În unele cazuri speciale, omogenizarea se poate obţine cu perle de sticlă sterilizabile, cu diametru adecvat (aproximativ 6 mm; a se vedea standardele specifice).

4.3.2 Mod de folosire

Timpul obişnuit de acţionare a omogenizatorului peristaltic este de 1 min ... 2 min. Acest tip de aparat nu poate fi folosit la anumite produse alimentare, ca de exemplu:

- produse care riscă să perforeze sacul (componente ascuţite, dure sau uscate) sau
- produse care sunt greu de omogenizat datorită texturii lor (de exemplu, salamuri tip cârnat).

Omogenizatorul rotativ se acţionează atâta timp, cât să se obţină un număr de rotaţii cuprins între 15 000 şi 20 000 inclusiv. Chiar cu cel mai lent omogenizator, timpul nu trebuie să depăşească 2,5 min.

Perlele de sticlă pot fi folosite pentru prepararea, prin agitare, a suspensiilor iniţiale ale anumitor produse viscoase sau dense, în special ale anumitor produse lactate (a se vedea standardele specifice).

4.3.3 Întreţinere şi verificare

Diferitele aparate se controlează şi se întreţin conform instrucţiunilor producătorului.

4.4 pH-metru

4.4.1 Descriere

pH-metrul este folosit pentru a măsura diferența de potențial, la o temperatură determinată, între un electrod de măsurare și un electrod de referință, ambii electrozi fiind introduși în produs. Acesta trebuie să aibă un grad de exactitate de ± 0,1 unități de pH, iar pragul minim de măsurare trebuie să fie de 0,01 unități de pH. pH-metrul trebuie prevăzut cu un dispozitiv de egalizare manuală sau automată a temperaturii.

NOTĂ – Electrodul de măsurare și electrodul de referință sunt, de obicei, grupați împreună, într-un electrod combinat.

4.4.2 Mod de folosire

pH-metrul este folosit pentru măsurarea pH-ului fiecărui lot de medii de cultură și reactivi (7.2),pentru a stabili dacă este necesară ajustarea acestuia. Este folosit, de asemenea, pentru măsurarea și/sau ajustarea pH-ului probelor luate în lucru sau a suspensiei inițiale. Folosirea pH-metrului este specificată în standardele produselor care se analizează, unde se precizează în ce condiții se determină pH-ul, cum se ajustează acesta, precum și metoda de curățare și decontaminare a electrozilor.

4.4.3 Întreținere și verificare

pH-metrul se etalonează conform instrucțiunilor producătorului, utilizând cel puțin două soluții tampon, cel puțin zilnic, înainte de folosire. Soluțiile de etalonare au valori de pH cunoscute la a doua zecimală, la temperatura de măsurare (în general, pH = 4,00 și pH = 7,00, la 20° C). Este necesar ca acestea să acopere valorile de pH măsurate.

Electrozii trebuie verificați și întreținuți în conformitate cu instrucțiunile producătorului. Este necesar să se controleze în mod regulat, în special:

- starea electrozilor, cu referire la învechire și murdărire;
- timpul de răspuns și stabilitatea.

Înaintea fiecărei utilizări, se controlează dacă partea de măsurare a electrodului este complet imersată în apă distilată sau în oricare alt lichid recomandat de producător; în caz contrar, se imersează în acestea, cu 24 h înainte de efectuarea oricărei măsurări.

Se curăță electrozii după fiecare utilizare. În cazul murdăririi și învechirii electrozilor, aceștia se curăță mai temeinic, conform instrucțiunilor producătorului.

Electrozii se păstrează conform instrucțiunilor producătorului.

4.5 Autoclavă

4.5.1 Descriere

Autoclava este un aparat care permite să se atingă o temperatură de cel puțin 121°C, prin vapori saturați, în scopul distrugerii microorganismelor.

4.5.2 Mod de folosire

În timpul aceluiași ciclu de sterilizare, autoclava nu trebuie folosită simultan pentru a steriliza materiale curate (și/sau medii de cultură) și pentru a decontamina materiale folosite (și/sau medii de cultură folosite). Este preferabil să se folosească autoclave separate pentru aceste două procese.

Autoclava trebuie echipată cu:

- cel puțin o valvă de siguranță;
- un manometru;
- un robinet de evacuare a aburilor (de purjare);

- un sistem de reglare a temperaturii, care să permită o abatere de numai ± 1°C față de valoarea planificată;
- un termometru sau un termocuplu.

De asemenea, este de dorit să fie prevăzută cu un indicator de timp sau cu un programator de timp.

În cazul sterilizării cu aburi, tot aerul trebuie evacuat înainte de ridicarea presiunii. Dacă autoclava nu este prevăzută cu sistem automat de evacuare, este necesar ca aerul să se îndepărteze până când se degajă un jet continuu de vapori.

4.5.3 Întreținere și verificare

Autoclava trebuie păstrată în condiții perfecte de funcționare și trebuie controlată periodic, de factori competenți, conform instrucțiunilor producătorului.

Toate instrumentele de supraveghere a autoclavei trebuie păstrate în condiții perfecte de lucru și trebuie verificate periodic.

Detartrarea, dacă este necesară, și operațiile de drenare se efectuează cu regularitate.

4.6 Termostat

4.6.1 Descriere

Termostatul constă dintr-o cameră în care temperatura se poate menține stabilă și poate fi distribuită uniform, între limitele de ± 1°C, dacă nu există alte mențiuni.

4.6.2 Mod de folosire

Termostatul se echipează cu un sistem de reglare a temperaturii, astfel încât aceasta să poată fi menținută stabilă chiar și la capacitate maximă de umplere.

Dacă temperatura mediului înconjurător este foarte aproape sau mai ridicată decât a termostatului, este necesar să se instaleze, în încăpere, un sistem de răcire.

Termostatele trebuie protejate de lumina directă a soarelui.

Dacă este posibil, termostatul nu trebuie umplut complet, într-o singură operațiune, pentru că mediului de cultură îi trebuie un timp lung pentru a atinge temperatura, oricare ar fi tipul de termostat utilizat (cu convecție de aer forțată sau alt tip).

Când se încarcă termostatul, este necesar să se țină seama de circulația aerului; în aceste condiții, cutiile Petri sau eprubetele se plasează la o distanță de 25 mm de pereții interiori ai termostatului. Teancurile de cutii nu trebuie să conțină mai mult de șase cutii Petri și trebuie separate prin distanțe de cel puțin 25 mm.

4.6.3 Întreținere și verificare

Temperatura omogenă în interiorul termostatului se verifică folosind diferite termometre și termocupluri.

Exactitatea măsurării trebuie să fie de patru ori mai bună decât temperatura cerută de metodă (de exemplu, pentru o exactitate de ± 2°C, cerută pentru temperatură, exactitatea măsurării trebuie să fie de ± 0,5°C).

Stabilitatea temperaturii se verifică, de exemplu, cu unul sau mai multe termometre maximale și minimale.

Temperatura termostatului trebuie verificată cel puțin în fiecare zi de lucru. În acest scop, fiecare termostat trebuie să aibă încorporat cel puțin un termometru, al cărui capăt inferior se imersează în glicerolul conținut de un vas izolat. Se pot folosi și alte sisteme de verificare cu performanțe echivalente.

Pereții interiori și exteriori ai termostatului se curăță și se dezinfectează periodic și, dacă este necesar, se înlătură praful printr-un sistem de ventilație.

4.7 Cameră de refrigerare sau frigorifică

4.7.1 Descriere

Acestea sunt spații în care este garantată depozitarea la rece. Temperaturile, fără alte mențiuni, trebuie să fie de + 3°C ± 2°C, cu excepția conservării eșantioanelor pentru analiză, a căror temperatură trebuie să fie de + 2°C ± 2°C.

4.7.2 Mod de folosire

Spații diferite trebuie prevăzute pentru depozitarea:

- mediilor de cultură neînsămânțate și a reactivilor;
- eșantioanelor pentru analiză;
- tulpinilor de microorganisme și mediilor de însămânțare.

Frigiderele sau spațiile de refrigerare se încarcă astfel încât să se mențină circulație optimă a aerului.

4.7.3 Întreținere și verificare

Temperatura fiecărei camere trebuie verificată în fiecare zi de lucru, folosind un termometru sau o sondă instalată permanent (a se vedea 4.6.3 pentru exactitatea aparatului).

Următoarele operații trebuie efectuate cu regularitate:

- îndepărtarea prafului dintre lamele sau plăcile externe schimbătoare de căldură;
- dezghețarea;
- spălarea și dezinfecția în interiorul camerelor.

4.8 Congelator

4.8.1 Descriere

Congelatorul are compartimente în care este garantată depozitarea prin înghețare. Temperaturile, dacă nu există alte mențiuni, sunt sub – 18°C, preferabil egale cu – 24°C ± 2°C.

4.8.2 Mod de folosire

Trebuie prevăzute compartimente diferite, pentru depozitarea:

- anumitor medii de cultură neînsămânțate și a reactivilor;
- eșanticanelor pentru analiză;
- tulpinilor de microorganisme.

Congelatorul se încarcă astfel încât să se mențină o temperatură suficient de joasă, în special atunci când se introduc produse necongelate.

4.8.3 Întreținere și verificare

Temperatura fiecărei camere se controlează în fiecare zi de lucru, folosind un termometru sau o sondă permanentă (a se vedea 4.6.3 pentru exactitatea aparatelor).

Următoarele operații se execută cu regularitate:

- îndepărtarea prafului dintre lamele și plăcile externe schimbătoare de căldură;
- dezghețarea;
- spălarea și dezinfecția în interiorul camerelor.

4.9 Baie termoreglabilă

4.9.1 Descriere

Aceasta este o baie care permite menținerea temperaturii specificate. Fără alte precizări, exactitatea trebuie să fie de ± 0,5°C. Temperaturile de lucru sunt menționați în fiecare tehnică de lucru.

4.9.2 Mod de folosire

Principalele utilizări ale băii termoreglabile sunt următoarele:

- menținerea mediilor solide sterile topite la 47°C ± 2°C;
- incubarea mediilor însămânțate la o temperatură constantă;
- prepararea soluțiilor inițiale la temperaturi controlate (de exemplu, prepararea suspensiilor inițiale de cazeinați necesită ca aceștia din urmă să fie menținuți timp de 15 min, în baie, la 37°C);
- tratarea termică a suspensiilor inițiale la temperatură controlată (de exemplu, numărarea sporilor poate necesita distrugerea celulelor vegetative).

Pentru controlul riguros al temperaturii, baia termoreglabilă trebuie prevăzută cu o pompă de circulare a apei și cu un sistem automat de reglare a căldurii. Agitarea lichidului nu trebuie să producă împrăștiere de picături.

4.9.3 Întreținere și verificare

Fiecare baie trebuie prevăzută cu termometru sau termocuplu, independent de sistemul automat de reglare.

Temperatura băii se verifică la fiecare utilizare, de preferință zilnic.

Nivelul lichidului în baie (apă, etilenglicol etc.) se verifică în mod regulat.

Pentru a nu se produce proliferare microbiană, lichidul se schimbă des.

4.10 Etuvă

4.10.1 Descriere

Etuva este un aparat care permite obținerea unei temperaturi de 170°C ... 180°C, în scopul distrugerii microorganismelor prin căldură uscată.

4.10.2 Mod de folosire

În etuvă se sterilizează doar materiale de metal sau de sticlă. Când se atinge temperatura corectă, operațiunea de sterilizare trebuie să dureze cel puțin 1 h.

ATENȚIE - Articolele de sticlă pentru măsurări volumetrice nu se sterilizează în etuvă.

Temperatura este necesar să fie repartizată uniform în spațiul etuvei.

Etuva trebuie echipată cu:

- termostat;
- termometru sau termocuplu.

De asemenea, este preferabil să fie dotată cu un indicator de timp sau cu un ceas cu programator.

4.10.3 Întreținere și verificare

Se controlează dacă temperatura este omogenă în spațiul de lucru.

Etuva se păstrează în condiții optime de lucru și instrumentele de control se verifică periodic.

Se recomandă să fie curățată periodic.

4.11 Cuptor cu microunde

4.11.1 Descriere

Acesta este un aparat care permite încălzirea produsului, folosind microunde.

4.11.2 Mod de folosire

La această dată, se foloseşte într-o singură situaţie, şi anume la topirea mediilor de cultură gelozate.

Aparatul utilizat funcţionează la presiune atmosferică. El trebuie să încălzească mediul de cultură în mod controlat, prin intermediul emisiunii ciclice de microunde. Distribuţia microundelor trebuie să se facă în mod omogen în produs, astfel încât să se evite formarea de zone supraîncălzite. Pentru repartizarea mai bună a căldurii, aparatul este prevăzut cu o platformă turnantă.

ATENŢIE – Cuptorul trebuie manipulat cu grijă. Încălzirea mediului cu agar în cuptorul cu microunde poate produce încetinirea fierberii.

NOTĂ – În cazul absenţei unei evaluări satisfăcătoare a eficienţei microundelor în sterilizarea mediilor de cultură, aplicarea acestora nu poate fi încă inclusă în prezentul Standard Internaţional.

4.12 Microscop optic

4.12.1 Mod de folosire

Un microscop optic conţine obiective cu diferite puteri de mărire. Folosirea obiectivului cu imersie permite examinarea morfologiei microorganismelor, în suspensie apoasă sau după colorare. Este de dorit ca microscopul să fie prevăzut cu obiectiv cu contrast de fază şi cu condensator cu platformă, pentru a îmbunătăţi examinarea culturilor vii.

NOTĂ – Instrumentele (microscoape cu placă) cu putere de mărire slabă şi cu focalizare steroscopică ideală se folosesc pentru examinarea coloniilor de bacterii în sau pe medii de cultură gelozate.

4.12.2 Întreţinere şi verificare

După folosirea obiectivului cu imersie, lentila se curăţă astfel încât să nu fie afectată calitatea optică şi se îndepărtează uleiul de imersie.

Cel puţin o dată pe an, personalul autorizat extinde operaţia de curăţare şi verifică partea mecanică şi optică a microscopului.

4.13 Bec de gaz sau incinerator

Becul de gaz se foloseşte pentru a produce şi menţine o zonă de protecţie în jurul locului fierbinte. Se foloseşte pentru sterilizarea anselor, încălzindu-le până la înroşire.

Atunci când se sterilizează ansele cu care s-au lucrat bacterii patogene, este de preferat să se folosească incineratorul metalic.

4.14 Aparat pentru repartizarea mediilor de cultură şi a reactivilor

4.14.1 Descriere

Acesta este un instrument sau aparat, folosit pentru repartizarea mediilor de cultură şi a reactivilor în eprubete, flacoane sau cutii Petri (de exemplu, cilindri gradaţi, seringă manuală, seringă automată, pompă peristaltică sau aparat cu descărcare automată).

4.14.2 Mod de folosire

În cazul repartizării aseptice a mediilor de cultură şi a reactivilor, toate părţile instrumentului sau aparatelor care vin în contact cu produsul de repartizat trebuie să fie sterile (a se vedea 6.2).

Exactitatea instrumentului sau aparatului trebuie să fie adecvată volumului care se repartizează. În particular, exactitatea cerută pentru volumele de lichide necesare realizării diluţiilor decimale este ± 2 %.

4.14.3 Întreţinere şi verificare

Aceste instrumente se păstrează în condiţii perfecte, conform instrucţiunilor producătorului.

Volumele repartizate se controlează cu regularitate.

4.15 Agitator mecanic

Acesta permite omogenizarea diverselor medii lichide (de exemplu, diluţiile decimale şi eşantioanele lichide de analizat) sau a suspensiilor de celule bacteriene într-un lichid.

Principiul se bazează pe o mişcare de rotaţie excentrică a conţinutului eprubetelor (Vortex).

4.16 Dispozitiv pentru numărarea coloniilor

Este preferabil ca acesta să fie prevăzut cu un sistem de iluminare pe fond negru, cu o lupă cu putere de mărire de cel puţin x 1,5 şi cu un numărător mecanic sau electronic. Se poate folosi orice alt dispozitiv de numărare automat, cu eficienţă echivalentă (de exemplu, pe bază de laser).

4.17 Aparat pentru cultivare în atmosferă modificată

4.17.1 Descriere

Acesta este un vas ce poate fi izolat etanş sau orice aparat adecvat, care permite menţinerea condiţiilor de atmosferă modificată (de exemplu, anaerobioză), pe toată perioada de incubare a mediilor de cultură. Se poate folosi orice alt sistem cu performanţe echivalente, ca de exemplu camere de anaerobioză. Pentru instalare şi întreţinere trebuie respectate instrucţiunile producătorului.

4.17.2 Mod de folosire

Compoziţia atmosferei obţinute dintr-un amestec de gaze (de exemplu, dintr-un tub cu gaz) sau din alte mijloace adecvate (cum ar fi gaz-pack-urile care se pot procura din comerţ), trebuie menţionată în standardul internaţional specific.

4.17.3 Întreţinere şi verificare

În fiecare cameră, în timpul fiecărei utilizări, se plasează un indicator pentru controlul naturii atmosferei.

Dacă indicatorul este dotat cu catalizator, acesta se regenerează periodic, conform instrucţiunilor producătorului.

Acest aparat se curăţă şi se dezinfectează cu regularitate.

4.18 Alte aparate

Alte aparate şi instalaţii care se folosesc zilnic sunt : aparate de filtrare, recipiente de sticlă sau de material plastic (eprubete, flacoane, baloane), cutii Petri de sticlă sau de material plastic (cele mai uzuale cu diametrul între 90 mm şi 100 mm), pipete de sticlă sau de material plastic (10 ml, 2 ml, 1 ml), instrumente pentru recoltarea probelor, anse (de nichel/crom, platină/iridiu sau de material plastic de unică folosinţă etc.).

5 PERSONAL

5.1 Competență

Este necesar ca tot personalul care lucrează în laboratorul de microbiologie să fie calificat, pentru a desfășura, în mod corect, operațiunile care i se încredințează.

Este necesar ca personalul care are în sarcină realizarea testelor să posede bune cunoştinţe şi o experienţă practică suficientă privind tehniciile microbiologice şi microorganismele cercetate. El trebuie să fie capabil să interpreteze, cu acuratețea și precizia necesare, rezultatele obținute. În acest scop, de exemplu, personalul poate participa la testări interlaboratoare, poate utiliza materiale de referință sau poate realiza teste personale de evaluare a numărului de microorganisme (a se vedea, în special, publicațiile semnificative IDF)[N2].

Tot personalul trebuie să primească informațiile necesare la zi, atât din punct de vedere al igienei, cât şi al securității.

5.2 Igienă

În cadrul igienei personalului, se iau următoarele măsuri, atât pentru evitarea contaminării probelor şi mediilor de cultură, cât şi pentru evitarea riscului contaminării personalului:

- îmbrăcămintea de laborator trebuie să fie de culoare deschisă, curată şi menținută în bune condiții, fabricată în așa fel, încât să reducă riscul inflamabilității; această îmbrăcăminte nu trebuie purtată în afara locurilor de muncă şi a vestiarelor;
- se utilizează echipament de protecție pentru păr şi barbă, dacă este necesar;
- se păstrează unghiile perfect curate, bine îngrijite, preferabil scurte;
- se spală mâinile foarte bine cu apă călduță, care curge, de preferință, dintr-un robinet neacționat manual, folosind săpun lichid sau praf, sau, dacă este posibil, un dezinfectant, lăsat să curgă dintr-un distribuitor menținut în stare de curățenie, înainte şi după examinările microbiologice şi imediat după folosirea toaletelor; pentru ştergerea mâinilor se întrebuințează hârtie de unică folosință sau prosoape de unică folosință;
- când se execută însămânțări, se evită să se vorbească, să se tuşească etc.;
- nu se fumează, nu se bea şi nu se mănâncă în locurile unde se execută analize;
- în timpul însămânțărilor, trebuie luate măsuri speciale pentru persoanele cu infecții (panarițiu) sau cu tulburări gastrointestinale provocate de germeni asemănători celor din eşantioanele contaminate şi care pot invalida rezultatele;
- nu se introduc alimente pentru consumul personal în frigiderele laboratorului.

6 PREGĂTIRE MATERIALE

6.1 Pregătire

Materialele folosite în microbiologie trebuie astfel pregătite, încât să li se garanteze curățenia şi/sau sterilitatea pe tot timpul utilizării lor.

Materialele trebuie spălate înaintea întrebuințării, chiar dacă sunt noi.

Se pun dopuri eprubetelor şi se pun capace flacoanelor înainte de sterilizare prin mijloace adecvate (vată hidrofilă, metal, dopuri de material plastic etc.).

Se pun, pipetelor, dopuri de vată hidrofilă sau din orice alt material adecvat.

Dacă este necesar, materialele care se sterilizează se plasează în recipiente speciale sau se împachetează în materiale adecvate (hârtie specială, aluminiu etc). Materialele care trebuie autoclavate se golesc (de exemplu, de medii sau alte soluții apoase), pentru a permite accesul liber al aburului; altfel nu se obține sterilizarea.

NOTA NAȚIONALĂ N2) - IDF reprezintă inițialele de la International Dairy Federation (Federația Internațională a Laptelui).

6.2 Sterilizare

6.2.1 Sterilizare prin căldură uscată

Se încălzeşte în etuvă (4.10), timp de cel puţin 1 h, la 170°C ... 180°C.

6.2.2 Sterilizare prin căldură umedă

Se încălzeşte timp de cel puţin 15 min, la minimum 121°C, în autoclavă (4.5), de preferinţă prevăzută cu dispozitiv de uscare prin vid. Se pot folosi indicatori de temperatură, pentru a certifica realizarea temperaturii (de exemplu, hârtie specială).

6.3 Materiale de unică folosinţă

Materialele de unică folosinţă se pot utiliza în acelaşi mod ca şi sticlăria refolosibilă (cutii Petri, pipete, balcane, eprubete etc), dacă au specificaţii similare.

Ele sunt admise pentru utilizare după ce se întreabă producătorul dacă echipamentul oferit este indicat pentru utilizare în microbiologie (în special din punct de vedere al sterilităţii) şi dacă materialul nu conţine substanţe care să inhibe creşterea microorganismelor.

Materialele de unică folosinţă trebuie decontaminate înainte de aruncare. Pe lângă metodele descrise 6.6., se poate folosi şi incinerarea. Dacă în zonă există incinerator, decontaminarea şi debarasarea se pot realiza într-o singură operaţie.

6.4 Păstrarea materialelor curate

Materialele curate se protejează de praf în timpul păstrării, în condiţii care să le menţină curăţenia.

6.5 Păstrarea materialelor sterile

Până la folosire, materialele se păstrează în condiţii care să le permită să rămână sterile. Materialele de unică folosinţă se păstrează conform instrucţiunilor producătorului, fără nici o deteriorare a ambalajului; materialele pregătite în laborator se păstrează în recipiente curate.

Când se sterilizează materialele destinate microbiologiei, trebuie pusă pe fiecare ambalaj data de expirare (sau data când au fost pregătite). Materialele împachetate, închise ermetic, se pot păstra până la trei luni înainte de folosire. Materialele împachetate, care nu sunt închise ermetic, se pot păstra o perioadă mai scurtă de timp (de exemplu, opt zile).

6.6 Decontaminare

După folosire (cultivarea microorganismelor sau numai contactul cu microorganismele), materialele şi conţinutul lor se decontaminează înainte de curăţare sau aruncare, oricare ar fi microorganismul implicat. De exemplu, dopurile de vată se îndepărtează numai după ce pipetele au fost decontaminate; eprubetele cu medii lichide se decontaminează înainte de a fi spălate. Decontaminarea se poate realiza cu ajutorul următoarelor două tehnici:

- sterilizare în căldură umedă, în autoclavă (4.5), timp de cel puţin 30 min, la temperatura minimă de 121°C, pentru toate materialele care au venit în contact cu culturi de microorganisme (medii de cultură solide sau lichide incubate, reactivi contaminaţi, materiale etc.);
- decontaminare prin imersare în soluţii dezinfectante, pentru materiale de mică dimensiune, rezistente la coroziune (pipete, de exemplu).

Pipetele Pasteur se folosesc o singură dată.

Materialele de material plastic se pot incinera direct, dacă legile ţării permit acest lucru.

6.7 Spălare

Materialele se spală numai după ce au fost decontaminate.

Se golesc recipientele de conţinutul lor.

Înainte de spălare, dacă este necesar, se scot dopurile şi capacele de la flacoane.

Se spală cu atenţie dopurile sau capacele vaselor de sticlă, cu apă fierbinte şi cu o soluţie de detergent procurată din comerţ. În lipsa unui produs comercial, se poate folosi o soluţie de carbonat de sodiu 0,125 % (m/m), urmată de imersare în acid diluat (de exemplu, acid clorhidric (HCl) cu p = 0,1 mol/l).

Se clătesc toate materialele cu apă distilată sau cu apă de calitate echivalentă.

Se pot folosi instrumente speciale pentru uşurarea operaţiilor de spălare (de exemplu, spălătoare de pipete, spălătoare de vase, băi cu ultrasunete etc.).

7 PREPARARE ŞI STERILIZARE MEDII DE CULTURĂ ŞI REACTIVI

Prepararea, cu acurateţe, a mediului de cultură este una din etapele fundamentale în analizele microbiologice şi trebuie să i se acorde o atenţie deosebită.

7.1 Apă distilată

Apa folosită trebuie să fie apă distilată sau de calitate echivalentă, care să nu conţină substanţe favorabile înhibării sau influenţării creşterii microorganismelor în condiţiile analizei. Dacă apa distilată este preparată din apă clorinată, se neutralizează clorul înaintea distilării.

Apa distilată se păstrează în recipiente confecţionate din materiale inerte (de exemplu, sticlă neutră, polietilenă etc.), care, la verificarea anterioară analizei, s-au dovedit a nu conţine substanţe inhibitoare.

NOTĂ – În anumite cazuri, este necesar să se utilizeze apă proaspăt preparată, fără dioxid de carbon dizolvat.

Pentru a fi considerată corespunzătoare, apa distilată trebuie să aibă o rezistivitate de cel puţin 300 000 Ω cm.

NOTĂ – Prin trecere printr-un schimbător de ioni, apa demineralizată are deseori un conţinut ridicat de microorganisme; prin urmare, este recomandabil de a nu folosi acest procedeu decât după ce verificarea conţinutului de microorganisme al apei a arătat un număr mic. Trebuie consultat producătorul, pentru alegerea procedeului cel mai bun de reducere a contaminării microbiene. După sterilizarea prin filtrare, apa deionizată, puternic contaminată cu microorganisme, mai poate conţine substanţe inhibitoare pentru creşterea unor microorganisme.

7.2 Preparare medii de cultură

Există două moduri de preparare:

- din componente de bază, deshidratate sau nu;

sau

- din medii complete, deshidratate.

Sticlele care conţin componente de bază deshidratate sau medii complete deshidratate se păstrează protejate de lumină, în locuri uscate, la temperatura menţionată de producător.

Ele nu trebuie folosite după expirare.

Deoarece componentele deshidratate şi mediile sunt higroscopice, este foarte important ca, după utilizare, sticlele să fie rapid şi cu grijă închise. Mediul deshidratat care dă semne de tasare sau solidificare, indicând absorbţia de apă, nu trebuie folosit.

7.2.1 Rehidratare

Conform recomandărilor standardului internaţional respectiv şi/sau ale producătorului.

7.2.2 Măsurare pH

Se măsoară pH-ul folosind un pH-metru (4.4), ajustându-l, dacă este necesar, astfel încât, după sterilizare şi răcire la 25°C, mediul să fie la pH-ul cerut ± 0,2 unităţi de pH, în lipsa altor precizări.

Ajustarea pH-ului se realizează, în mod normal, folosind o soluție de hidroxid de sodiu (NaOH) aproximativ 40 g/l (circa 1 mol/l) sau o soluție de acid clorhidric (HCl) aproximativ 36,5 g/l (circa 1 mol/l).

7.2.3 Repartizare

Se repartizează mediul în recipiente adecvate, fie manual, fie folosind un aparat automat (4.14).

Se folosește un recipient cu volumul de o dată, de două ori sau de trei ori mai mare decât volumul care trebuie repartizat, pentru a evita contactul mediului cu dopul, pe perioada autoclavării.

7.3 Sterilizare

Sterilizarea mediilor de cultură și a reactivilor se poate realiza folosind tehnici variate, care includ:

- sterilizarea prin căldură umedă;
- sterilizarea prin filtrare.

Cu toate acestea, anumite medii și reactivi se pot folosi fără proceduri speciale de sterilizare (a se vedea standardul internațional și/sau instrucțiunile producătorului).

După sterilizare, se controlează mediul, în special în ceea ce privește pH-ul, culoarea, sterilitatea performanțele bacteriologice.

7.3.1 Sterilizarea prin căldură umedă

Aceasta se realizează într-o autoclavă independentă (4.5) sau care face parte dintr-un sistem de preparare și repartizare a mediilor.

În general, operația de autoclavare durează 15 min la 121°C (245 kPa). Pentru volume mai mari de 1 l, se adaptează durata sterilizării la cât este necesar. În toate cazurile, se respectă instrucțiunile prevăzute în standardul internațional și/sau cele ale producătorului.

Înainte de autoclavare, se echipează un număr reprezentativ de recipiente, în fiecare parte a autoclavei, cu hârtie test strip (procurată din comerț), care indică dacă temperatura dorită a fost atinsă.

7.3.2 Sterilizarea prin filtrare

Aceasta se poate realiza în condiții de vacuum sau de presurizare.

Se folosesc membrane și elemente filtrante cu diametrul porilor de 0,22 µm.

Acestea se sterilizează în autoclavă (4.5), înainte de folosire. La folosirea elementelor filtrante sau membranelor care au fost cumpărate sterile, se respectă instrucțiunile producătorului.

Se sterilizează diferitele componente ale aparatelor de filtrare, asamblate sau nu, în autoclavă (4.5), timp de 15 min, la 121°C. Dacă este necesar, asamblarea aseptică poate fi realizată în boxă aseptică, după autoclavare. Anumite dispozitive gata asamblate pot fi achiziționate gata sterilizate.

7.4 Păstrare

Fiecare pachet de baloane, eprubete și cutii Petri se prevede cu etichete, care conțin următoarele date:

- numele mediului;
- data preparării și/sau data expirării.

7.4.1 Medii de cultură preparate în laborator și reactivi

Mediile de cultură repartizate în eprubete sau flacoane și reactivii care nu se folosesc imediat, se protejează împotriva luminii și deshidratării (de exemplu, folosind, în timpul depozitării, dopuri de cauciuc sau capace înșurubate).

În lipsa unor precizări din standardul internațional respectiv, acestea trebuie păstrate în frigider (4.7), pentru o perioadă de maximum trei luni, sau la temperatura de 18°C ... 23°C, pentru o perioadă de maximum o lună, în condiții care să prevină modificarea compoziției inițiale.

Nu se folosesc niciodată mediile care s-au deshidratat.

Înainte de folosire, este de dorit ca temperatura mediului de cultură să se egalizeze cu cea a laboratorului.

7.4.2 Medii de cultură gata preparate și reactivi

Este necesar să se respecte instrucțiunile producătorului: data de expirare, temperatura și condițiile de depozitare, condițiile de folosire (pH etc.) și să se controleze eficiența acestora.

7.5 Topire medii de cultură solide

Se topește mediul de cultură, în baie de apă la fierbere sau prin oricare alt procedeu care dă rezultate identice (de exemplu, în vapori fluenți, în autoclavă sau în cuptor cu microunde) Trebuie evitată supraîncălzirea, scoțându-l din baie imediat după topire. Se păstrează în stare topită, în baie termoreglabilă, la 47°C ± 2°C (4.9), până la utilizare. Niciodată nu se folosește mediul de cultură la o temperatură mai mare de 50°C. Se recomandă să nu se păstreze mediul topit mai mult de 8 h. Nici un mediu nu trebuie resolidificat pentru utilizare ulterioară.

În cazul unor medii de cultură cu sensibilitate deosebită, durata topirii se scurtează și aceasta se specifică în standardul internațional corespunzător.

7.6 Regenerare medii de cultură

Dacă este cazul, chiar înaintea folosirii, se încălzesc mediile de cultură în apă fierbinte sau în vapori fluenți, timp de 15 min, cu dopurile sau capacele nestrânse bine; după încălzire, se strâng capacele, iar flacoanele se răcesc rapid la temperatura de lucru.

7.7 Pregătire cutii Petri

Se toarnă mediul cu agar, topit, în cutii Petri, astfel încât să se obțină un strat gros de cel puțin 2 mm (de exemplu, pentru cutiile cu diametrul de 90 mm, în mod normal sunt necesari 12 ml agar). Pentru răcirea și solidificarea agarului, se așază cutiile Petri pe o suprafață rece, orizontală.

Aceste cutii Petri pregătite se folosesc imediat sau se depozitează în condiții care să nu permită modificarea compoziției inițiale, la întuneric, în frigider (4.7), pentru o perioadă de maximum o săptămână. Această durată poate fi, în anumite cazuri, mai lungă sau mai scurtă; aceasta se specifică în standardul internațional respectiv.

Se etichetează cutiile, așa cum s-a descris la 7.4.

Se folosesc după uscare.

În general, pentru însămânțare pe suprafața mediului de cultură solid, cutiile se usucă, de preferință cu capacul îndepărtat și cu suprafața agarului întoarsă în jos, în etuva fixată la temperatura de 25°C ...50°C, până când dispar picăturile de la suprafața mediului. Nu se usucă mai mult timp. De asemenea, cutiile Petri se pot usca în nișă cu flux de aer laminar, timp de 30 min, cu capacul semideschis, sau peste noapte, cu capacul închis.

Se pot procura, din comerț, cutii cu geiză, gata preparate. Acestea se păstrează conform instrucțiunilor producătorului.

8 EȘANTIOANE PENTRU LABORATOR

8.1 Eșantionare

Este important ca laboratorul să primească eșantioane care sunt cu adevărat reprezentative pentru produs și care nu au suferit deteriorări sau modificări în timpul transportului sau depozitării.

Eşantionarea nu face parte din aceste directive generale pentru analizele microbiologice. Trebuie consultat standardul internaţional specific al produsului implicat. Dacă nu există un astfel de standard, se recomandă ca părţile interesate să se pună de acord asupra acestui subiect.

8.2 Transport

Transportul eşantioanelor pentru laborator se asigură astfel încât acestea să fie păstrate în condiţii în care să se prevină orice modificare a numărului microorganismelor prezente. Este preferabil să se ia toate măsurile pentru ca transportul să fie cât mai rapid.

O atenţie specială trebuie acordată respectării următoarelor temperaturi de depozitare pentru următoarele produse:

- conserve: temperatura ambiantă;
- produse proaspete sau refrigerate: între 0°C şi + 4°C;
- produse congelate sau puternic congelate: sub - 18°C;
- produse pasteurizate şi produse similare: între 0°C şi + 4°C;
- conserve alterate: între 0°C şi + 4°C.

ATENŢIE – Alimentele perisabile (de exemplu, viscere, peşte proaspăt) trebuie păstrate la temperaturi între 0°C şi + 2°C.

Conservele alterate se transportă în ambalaje închise, pentru a fi protejate împotriva unei posibile scurgeri de conţinut.

8.3 Recepţie şi depozitare

Personalul din laborator trebuie să verifice, la recepţie, starea eşantioanelor. Dacă starea lor este nesatisfăcătoare sau eşantioanele sunt insuficiente, laboratorul, în general, poate refuza eşantioanele. În situaţii speciale, personalul le poate analiza, dar trebuie să semnaleze rezerve asupra validităţii rezultatelor.

Eşantioanele admise în laborator trebuie să aibă toate datele de identificare, astfel încât să poată fi urmărite până la redactarea buletinului de analiză.

Acestea constau în:

- data primirii;
- informaţii despre operaţia de eşantionare (data recoltării eşantioanelor, condiţiile de eşantionare etc.);
- numele solicitantului şi adresa;
- caracteristicile produsului.

Până la începerea analizelor, eşantioanele trebuie depozitate în condiţii care să prevină orice modificare a numărului de microorganisme prezent.

O atenţie deosebită trebuie acordată temperaturii de depozitare (a se vedea 8.2) şi termenului de examinare pentru următoarele produse:

- conserve: cât de repede posibil şi înaintea datei limită de păstrare;
- produse proaspete şi refrigerate: în 24 h de la recepţie (dacă nu se pot analiza în acest timp, se congelează eşantioanele cât de repede posibil, la temperaturi sub – 18°C şi se menţionează aceasta în buletinul de analiză, deoarece, pentru anumite produse, congelarea produce modificări ale compoziţiei microflorei);
- produse pasteurizate sau similare: cât de repede posibil şi înaintea datei limită de păstrare;
- conserve alterate: cât de repede posibil şi în mai puţin de 48 h.

8.4 Probe luate în lucru

În vederea evitării contaminării mediului şi a probei luate în lucru, se recomandă să se lucreze în încăperi speciale sau în boxă aseptică. În absența acestora, acele produse care conțin foarte puține microorganisme (de exemplu, produse pasteurizate, mâncăruri preparate) trebuie examinate întotdeauna primele, urmate de alt produs cunoscut ca având o contaminare mai ridicată.

Protecția mediului împotriva contaminării are o deosebită importanță în timpul eşantionării şi cântăririi probei luate în lucru din produsele sub formă de pulbere, cu un grad ridicat de contaminare. Aceste activități trebuie efectuate în spații care să asigure securitate.

Eşantioanele se manipulează astfel încât să se evite orice risc de contaminare. Pentru a se realiza aceasta, se au în vedere următoarele precauții:

- când nu se lucrează în boxă aseptică, se lucrează în vecinătatea flăcării;
- pentru produse preambalate, se curăță suprafața ambalajului, la locul de deschidere, cu etanol 70 %; dacă este posibil, se flambează;
- orice instrument care este folosit pentru deschiderea ambalajului (deschizător, foarfece etc.) trebuie să fie steril;
- orice instrument care este folosit pentru recoltarea probei (spatulă, clește, pipete etc) trebuie să fie steril;
- se notează, cu grijă, datele despre eşantioanele pentru laborator, pe recipientele, pungile de material plastic etc. (a se vedea 8.3), care conțin eşantioanele pentru analiză.

8.5 Conservare şi distrugere eşantioane pentru laborator

Cu excepția cazurilor speciale, eşantioanele pentru laborator se păstrează până la obținerea rezultatelor sau mai mult, dacă este necesar, şi se ambalează în recipiente sterile (de exemplu, pungi de material plastic) şi se păstrează la temperatura de depozitare a eşantioanelor. Produsele proaspete refrigerate trebuie congelate.

Înainte de a se arunca, se decontaminează fiecare eşantion pentru laborator deteriorat sau periculos.

Eşantioanele pentru laborator nedeteriorate se aruncă direct.

9 TEHNICI DE EXAMINARE ŞI EXPRIMARE REZULTATE

9.1 Măsuri de igienă în timpul examinării

Trebuie luate măsuri pentru a lucra, pe cât posibil, în condiții aseptice, ca de exemplu:

- se asigură ca zona de lucru să fie curată şi să nu existe curenți de aer (uşi şi ferestre închise);
- se decontaminează suprafața de lucru, înainte şi după lucru, cu un dezinfectant adecvat;
- se asigură, înainte de începere, că sunt procurate toate cele necesare pentru a duce analiza la bun sfârşit;
- în cazul în care se lucrează în boxă aseptică, înainte de a începe lucrul trebuie folosite mănuşi sterile sau dezinfectanți pentru mâini (de exemplu, un amestec de polialcooli), pentru evitarea contaminărilor încrucişate;
- când nu se lucrează în boxă aseptică, se deschid eprubetele şi flacoanele în vecinătatea flăcării, ținându-le în poziție cât mai înclinată;
- pe cât posibil, se lucrează fără a face mişcări inutile;
- dacă nu a fost utilizată, în timpul unei examinări, totalitatea conținutului unui conteiner cu pipete, cutii Petri etc., de unică folosință, se închide bine conteinerul, după preluarea numărului necesar de obiecte;
- se sterilizează ansele, înainte şi după utilizare, la flacără; pentru evitarea împroşcării de substanțe şi de microorganisme, este de dorit să se folosească un incinerator (4.13); dacă este posibil, se utilizează anse sterile, de unică folosință;

- se introduc pipetele, spatulele etc. utilizate, în recipiente speciale, care conţin un dezinfectant adecvat (de exemplu, soluţie de hipoclorit de sodiu pentru pipete), înainte de a le decontamina (6.6);
- se introduc cutiile Petri, mediile de cultură şi orice alt echipament care ar putea conţine microorganisme, în recipiente speciale, înaintea decontaminării, care precede operaţia de spălare;
- se introduc materialele de unică folosinţă, în recipiente adecvate, înaintea decontaminării sau incinerării (6.6);
- se îndepărtează imediat orice porţiune de produs vărsat în timpul lucrului, cu ajutorul tampoanelor de vată sau de orice alt material adecvat, impregnate cu etanol 70 % (V/V) sau cu orice alt dezinfectant, apoi se curăţă şi se dezinfectează suprafaţa, înainte de a continua lucrul.

Manipularea produselor care ar putea conţine bacterii patogene (*Salmonella, Listeria monocytogenes* etc.) sau toxine necesită măsuri speciale, descrise în publicaţiile de specialitate. Se recomandă următoarele:

- boxă aseptică pentru toate manipulăriie necesare efectuării analizelor;
- dispozitive mecanice de aspirare; pipetarea cu gura este interzisă.

Aerosolii sunt cauza principală a contaminării mediului înconjurător şi a infectării. Aerosolii se pot forma, de exemplu:

- când se deschid cutii Petri, eprubete şi flacoane;
- când se folosesc agitatoare, seringi, centrifuge etc.;
- când se golesc pipetele prin suflare;
- când se sterilizează ansele de inoculare umede sau acele;
- când se deschid fiole care conţin culturi liofilizate.

Ca urmare, este necesară evitarea formării aerosolilor.

9.2 Preparare suspensie iniţială şi diluţii

A se vedea ISO 6887.

În cazul preparării unei suspensii iniţiale, timpul scurs între sfârşitul preparării şi momentul în care inoculul vine în contact cu mediul de cultură nu trebuie să depăşească 45 min[N3)], cu excepţia cazului în care nu sunt menţiuni speciale în standardul internaţional specific.

9.3 Numărare în cazul folosirii unui mediu solid

9.3.1 Însămânţarea prin încorporare

Se pregăteşte mediul (topit şi menţinut în baie de apă, la 47°C), cutiile Petri, lichidele de diluţie şi diluţiile de lucru (conform 9.2), în cantităţi şi numere corespunzătoare planului de însămânţare menţionat în standardul internaţional specific.

Se repartizează în cutii Petri (notate) volume definite din diluţiile ce trebuie examinate. Se toarnă, în fiecare cutie, volumul de mediu menţionat la 7.7. Se amestecă, imediat, mediul topit şi inoculul, cu grijă, astfel încât să se obţină o distribuţie omogenă a microorganismelor în masa mediului. Se realizează răcirea şi solidificarea, aşezând cutiile Petri pe o suprafaţă rece, orizontală (timpul de solidificare al agarului nu trebuie să depăşească 10 min).

În cazul prezenţei microorganismele invadante (de exemplu, *Proteus* spp) în produsul de examinat, se acoperă agarul solidificat din plăci, fie cu agar steril simplu, fie cu mediul de cultură folosit în analiză.

NOTA NAŢIONALĂ N3) - În loc de "45 min", se citeşte "15 min".

9.3.2 Însămânțare prin etalare

Se depune inoculul în centrul cutiei Petri (notate), pe suprafața mediului de cultură cu agar (preparat conform 7.7). Se dispersează uniform și cât mai repede posibil, pe suprafața mediului, folosind o baghetă sterilă de sticlă sau de material plastic, până când nu mai există lichid vizibil pe suprafața agarului.

Se pot folosi perle de sticlă, pentru a ajuta această diseminare.

În anumite cazuri (precizate în standardul internațional specific), inoculul poate fi depus pe o membrană, apoi diseminarea se face conform descrierii anterioare.

9.3.3 Incubare

Dacă nu sunt alte mențiuni, se întorc imediat cutiile însămânțate și se așază repede în termostat, la temperatura adecvată. Daca se produce o deshidratare excesivă (de exemplu, la 55°C sau în eventualitatea unei circulații puternice a aerului), cutiile se introduc în pungi de material plastic, înaintea incubării, sau se folosește orice alt sistem asemănător, cu eficiență echivalentă. În timpul perioadei de incubare, se acceptă variații ale temperaturii de incubare, de exemplu, în timpul operațiilor uzuale de introducere și de scoatere din termostat.

NOTA - În anumite cazuri, se realizează seturi în dublu din plăcile inoculate, care se depozitează la + 2°C, pentru comparare, la numărare, cu cutiile inoculate și incubate, în scopul de a exclude confuzia particulelor din produsul de examinat, cu coloniile de microorganisme.

După incubare, cutiile trebuie, dacă este posibil, să fie examinate imediat. În caz contrar, în lipsa altor precizări, trebuie depozitate până la max. 24 h, în frigider (4.7).

9.3.4 Numărare colonii

După perioada de incubare menționată în standardul internațional specific, se numără coloniile din fiecare cutie Petri care conține mai puțin de 300 colonii (sau orice al număr prevăzut în standardul internațional specific).

NOTĂ – În anumite cazuri, coloniile sunt dificil de numărat (de exemplu, în cazul prezenței microorganismelor invadante). Aceste cazuri sunt tratate în standarde specifice.

9.3.5 Exprimare rezultate

9.3.5.1 Metodă de calcul: Caz general

Pentru ca rezultatul să fie valabil se consideră, în general, că este necesar să se numere coloniile din cel puțin o cutie care conține minimum 15 colonii.

Se calculează numărul, N, de microorganisme prezente în proba luată în lucru, ca medie ponderată plecând de la două diluții succesive, folosind următoarea ecuație:

$$N = \frac{\sum C}{V(n_1 + 0{,}1\, n_2)d}$$

în care

$\sum C$ suma coloniilor numărate în toate cutiile reținute de la două diluții succesive, din care cel puțin una conține 15 colonii;

V volumul de inocul depus în fiecare cutie, în mililitri;

n_1 numărul cutiilor reținute la prima diluție;

n_2 numărul cutiilor reținute la a doua diluție;

d factorul de diluție corespunzător primei diluții reținute.

Se rotunjesc rezultatele calculate la două cifre semnificative. Pentru aceasta, dacă ultima cifră este mai mică de 5, cifra precedentă nu se modifică; dacă ultima cifră este egală sau mai mare de 5, cifra precedentă se mărește cu o unitate. Se procedează astfel până se obțin două cifre semnificative.

Ca rezultat se ia numărul de microorganisme pe mililitru (produse lichide) sau pe gram (alte produse), exprimat printr-un număr cuprins între 1,0 şi 9,9, multiplicat cu 10 la puterea corespunzătoare.

EXEMPLU:

$$N = \frac{\sum C}{V(n_1 + 0{,}1\, n_2)d} = \frac{168 + 215 + 14 + 25}{1(2 + 0{,}1 \times 2) \times 10^{-2}} = \frac{422}{0{,}022} = 19182$$

Se rotunjește rezultatul, așa cum s-a menționat, obținându-se 19 000 sau 1,9 x 10^4 microorganisme pe mililitru sau pe gram de produs.

9.3.5.2 **Metodă de calcul: Caz după identificare**

În cazul în care metoda folosită necesită o identificare, un număr determinat A (în general 5) de colonii este însămânțat în fiecare dintre cutiile reținute pentru numărarea coloniilor. După identificare, se calculează, pentru fiecare dintre cutii, numărul de microorganisme identificat, folosind următoarea ecuație:

$$a = \frac{b}{A} \times C$$

în care

b numărul de colonii identificate;

C numărul total de colonii numărate.

Se rotunjește numărul de colonii la numărul întreg cel mai apropiat, conform 9.3.5.1.

Se calculează numărul, N, de microorganisme identificate, prezente în probă, ca medie ponderată, folosind ecuația de la 9.3.5.1, înlocuind $\sum C$ cu $\sum a$.

EXEMPLU:

Numărarea directă a produsului lichid a dat următoarele rezultate:

- la prima diluție reținută (10^{-3}): 66 şi 80 colonii;
- la a doua diluție reținută (10^{-4}): 4 şi 7 colonii.

Inoculările au condus la următoarele rezultate:

- din 66 colonii, s-au luat 8 colonii, din care 6 au îndeplinit criteriile de identificare; de aici a = 50;
- din 80 colonii, s-au luat 9 colonii, din care 6 au îndeplinit criteriile de identificare; de aici a = 53;
- din 7 colonii, s-au luat 5 colonii, din care 4 au îndeplinit criteriile de identificare; de aici a = 6;
- din 4 colonii, toate 4 au fost identificate drept microorganismul căutat; de aici a = 4.

$$N = \frac{\sum C}{V(n_1 + 0{,}1\, n_2)d} = \frac{50 + 53 + 6 + 4}{1(2 + 0{,}1 \times 2) \times 10^{-3}} = \frac{113}{2{,}2 \times 10^{-3}} = 51364$$

Numărul de microorganisme găsit în proba luată în lucru este 5,1 x 10^4 pe mililitru.

9.3.5.3 Numărări estimate

9.3.5.3.1 Dacă cele două cutii, la nivelul probei luate în lucru (produse lichide) sau al suspensiei inițiale (alte produse) conțin mai puțin de 15 colonii, se calculează media aritmetică, y, a coloniilor numărate în cele două cutii.

Rezultatul se exprimă astfel:

- pentru produse lichide: număr estimat de microorganisme pe mililitru $N_E = y$
- pentru alte produse: număr estimat de microorganisme pe gram $N_E = y/d$

în care d este factorul de diluție al suspensiei inițiale.

9.3.5.3.2 Dacă cele două cutii, la nivelul probei (produse lichide) sau al suspensiei inițiale (alte produse) nu conțin nici o colonie, rezultatul se exprimă astfel:

- mai puțin de 1 microorganism pe mililitru (produse lichide)
- mai puțin de $1/d$ microorganisme pe gram (alte produse)

în care d este factorul de diluție al suspensiei inițiale.

9.3.6 Limite de încredere

Pentru a estima valabilitatea rezultatelor şi, de asemenea, pentru a evita o interpretare prea strictă, este necesar să se determine intervalul de încredere, care caracterizează distribuția statistică a microorganismelor în interiorul probei.

Mai intervin şi alte variații, datorate tehnicii însăşi, în special acelea legate de erori de diluție, a căror mărime variază de la un laborator la altul.

9.3.6.1 Caz general

Cu o probabilitate de 95 %, intervalul de încredere, δ, care caracterizează dispersia microbiană în probă se calculează folosind următoarea ecuație:

$$\delta = \left[\frac{\sum C}{B} + \frac{1{,}92}{B} \pm \frac{1{,}96\sqrt{\sum C}}{B} \right] \frac{1}{d}$$

când

$$B = V\,(n_1 + 0{,}1\,n_2)$$

şi în care

$\sum C$ suma coloniilor numărate în toate cutiile reținute;

n_1 numărul cutiilor reținute la prima diluție;

n_2 numărul cutiilor reținute la a doua diluție;

V volumul inoculului depus în fiecare cutie, în mililitri;

d factorul de diluție corespunzător primei diluții reținute.

EXEMPLUL 1: Cazuri extreme (a se vedea tabelul 1).

Tabelul 1 – Cazuri extreme

Număr de colonii numărate		Medie ponderată	Interval de încredere
Diluția *n*	Diluția *n+1*		
300 300	30 30	300	278 până la 324 - 7% până la + 8%
15 15	1 1	14	10 până la 20 - 29% până la + 43%

EXEMPLUL 2: Intervalul de încredere pentru exemplul de la 9.3.5.1

Cu $N = 1,9 \times 10^4$ pe gram pentru 422 colonii numărate, intervalul de încredere, δ, este:

$$\delta = \left[\frac{422}{2,2} + \frac{1,92}{2,2} \pm \frac{1,96\sqrt{422}}{2,2}\right] \times \frac{1}{10^{-2}}$$

$$\delta = (191,82 + 0,87 \pm 18,30) \times 10^2$$

Limitele intervalului de încredere sunt, prin urmare:

$$\delta_1 = 1,7 \times 10^4 \text{ și } \delta_2 = 2,1 \times 10^4$$

În acest caz limitele intervalului de încredere, exprimate în procente și calculate din număr nerotunjit, sunt cuprinse între – 9,1 % și + 10,0 % inclusiv.

9.3.6.2 Caz după identificare

Cu o probabilitate de 95 %, intervalul de încredere, δ, care caracterizează dispersia microbiană în probă este dat de ecuația prezentată la 9.3.6.1, în care $\sum C$ este înlocuit prin $\sum a$.

EXEMPLU: Pentru cazul prezentat la 9.3.2, numărul, *N*, de microorganisme găsit este $5,1 \times 10^4$ pe mililitru pentru 113 colonii reținute; prin urmare:

$$\delta = \left[\frac{113}{2,2} + \frac{1,92}{2,2} \pm \frac{1,96\sqrt{113}}{2,2}\right] \times \frac{1}{10^{-3}}$$

$$\delta = (51,36 + 0,87 \pm 9,47) \times 10^3$$

Limitele intervalului de încredere sunt, prin urmare:

$$\delta_1 = 4,3 \times 10^4 \text{ și } \delta_2 = 6,2 \times 10^4$$

În acest caz, limitele intervalului de încredere sunt cuprinse între – 16,7 % și + 20,1 % inclusiv.

9.3.6.3 Numărări estimate

Limitele de încredere sunt prezentate în tabelele A.1 și A.2 din anexa A.

9.4 Numărare în cazul folosirii unui mediu lichid: Tehnica numărului cel mai probabil

NOTĂ – Sunt posibile două sisteme de însămânțare. Sistemul cel mai frecvent folosit (numit sistem "simetric") are același număr de eprubete pentru fiecare diluție, raportul volumului dintre două diluții fiind în general 1 la 10. Acest sistem este folosit nu numai atunci când se pune problema controlării dacă nu este depășită o anumită limită, ci și pentru determinarea numărului de microorganisme prezent. De asemenea, există sisteme numite sisteme "asimetrice", care cuprind diferite numere de eprubete pentru diferite diluții. În prezentul Standard Internațional este descris numai sistemul "simetric" cu diluții decimale.

9.4.1 Însămânțare

În funcție de acuratețea dorită a rezultatelor, se însămânțează un număr adecvat de flacoane sau eprubete cu aceeași diluție (de exemplu, trei, cinci sau zece flacoane sau eprubete). De regulă, tehnicile aplicate necesită trei flacoane sau eprubete pentru fiecare diluție.

Se introduce inoculul, cu ajutorul pipetei, în flacoanele sau eprubetele corespunzătoare.

Se folosește o nouă pipetă sterilă, pentru fiecare diluție.

9.4.2 Incubare

Se plasează flacoanele și/sau eprubetele însămânțate în termostat, de preferință într-o baie termoreglabilă (4.9).

9.4.3 Interpretarea rezultatelor

9.4.3.1 Selectarea diluțiilor

NOTĂ – Suspensia inițială și proba luată în lucru, dacă este lichidă, se consideră a fi "diluție".

În cazul general, când au fost însămânțate trei eprubete sau flacoane pentru fiecare diluție, se selectează, pentru fiecare probă examinată, trei diluții consecutive, conform 9.4.3.1.1, 9.4.3.1.2 sau 9.4.3.1.3.

9.4.3.1.1 Cazul 1: Cel puțin o diluție prezintă trei eprubete pozitive (a se vedea tabelul 2)

Se selectează diluția cea mai mare (adică cea care conține concentrația cea mai mică de probă) care prezintă trei eprubete pozitive, cât și următoarele cele mai mari două diluții (adică acelea în care concentrația probei este egală cu 1/10 și 1/100 din prima diluție selectată). A se vedea exemplul 1 și 9.4.3.1.2.

Dacă s-a preparat un număr insuficient de diluții dincolo de diluția cea mai mare care a relevat trei eprubete pozitive, se selectează, în locul lor, cele mai mari trei diluții ale seriei (adică cele care au concentrația cea mai mică de probă). A se vedea exemplul 2.

Tabelul 2 – Exemple privind selectarea rezultatelor pozitive, pentru calcularea valorilor NCP

Exemplu	Număr de eprubete pozitive obținute din trei eprubete incubate, pentru următoarele cantități de probă însămânțată în fiecare eprubetă					NCP[2]	
	Produse lichide	10 ml	1 ml	10^{-1} ml	10^{-2} ml	10^{-3} ml	Produse lichide	Alte produse
	Alte produse	1 g	10^{-1} g	10^{-2} g	10^{-3} g	10^{-4} g	ml^{-1}	g^{-1}
1		3	3	2	1	0	$1,5 \times 10^{1}$	$1,5 \times 10^{2}$
2		3	3	3	0	-	$2,4 \times 10^{1}$	$2,4 \times 10^{2}$
3		2	2	1	1	0	7,4	$7,4 \times 10^{1}$
4		3	3	0	0	0	2,4	$2,4 \times 10^{1}$
5		2	2	0	1	0	$2,1 \times 10^{-1}$	2,1

1) Valori îngroșate: combinația selectată.

2) Calculat din indicele NCP pentru trei eprubete (tabelul B.1).

9.4.3.1.2 Cazul 2: Nu există diluții care să evidențieze trei eprubete pozitive

Cazul 1 nu poate fi aplicat. Se selectează cele mai mari trei diluții ale seriei (adică cele care au concentrația cea mai mică de probă) care conțin cel puțin un răspuns pozitiv. A se vedea exemplul 3. A se vedea, de asemenea, 9.4.3.1.3.

9.4.3.1.3 Cazuri speciale

În toate cazurile în care în mai mult de una din cele trei diluții, selectate conform 9.4.3.1.1 și 9.4.3.1.2, nu se evidențiază nici o eprubetă pozitivă, se selectează cea mai joasă diluție care nu conține nici o eprubetă pozitivă (adică aceea care are cea mai mare concentrație de probă) și cele două diluții mai mici care preced respectiva diluție (adică cele în care concentrația probei este egală cu de 10 ori sau de 100 de ori concentrația primei diluții selectate; a se vedea exemplele 4 și 5), cu excepția cazului în care eprubetele pozitive sunt identificate doar la nivelul primei diluții preparate din probă. În acest ultim caz, este necesar să se selecteze, pentru calcularea NCP, primele trei diluții, chiar dacă aceste trei serii cuprind două diluții în care nu se evidențiază eprubete pozitive.

9.4.3.2 Calcularea numărului cel mai probabil (NCP)

9.4.3.2.1 Se înregistrează în tabelul B.1, în acord cu numărul de eșantioane examinate pe lot, dacă secvențele numărului de eprubete pozitive, corespunzătoare diluțiilor selectate conform 9.4.3.1, sunt acceptabile din punct de vedere statistic. Această acceptabilitate depinde atât de numărul eșantioanelor examinate, cât și de hotărârea de a accepta sau de a refuza rezultatele din categoriile 2 și 3 (a se vedea tabelul B.2).

Astfel, de exemplu, atunci când sunt acceptate numai rezultatele din categoria 1, secvențial 221 nu poate fi reținută decât dacă au fost examinate 10 eșantioane din lotul considerat. Dimpotrivă, atunci când sunt acceptate rezultatele mai puțin probabile din categoria 2, secvența 221 va fi reținută în cazul în care au fost examinate numai două, trei sau cinci eșantioane. Dacă secvența 221 este rezultatul unei singure analize, ea nu va fi acceptată în nici un fel.

9.4.3.2.2 Pentru fiecare secvență considerată acceptabilă conform 9.4.3.2.1, coeficientul NCP este obținut cu ajutorul tabelului B.1.

9.4.4 Exprimarea rezultatelor

Din coeficientul NCP (a se vedea 9.4.3.2) citit în tabelul B.1, se determină numărul cel mai probabil de microorganisme în volumul de referință, folosind următoarea ecuație:

$$C_s = M \frac{F}{V_0} V_s$$

în care

C_s numărul cel mai probabil de microorganisme în volumul de referință V_s;

M coeficientul NCP citit în tabelul 2, pentru diluția de bază V_o;

F inversul factorului de diluție corespunzător, dacă vreuna din probe a fost luată ca diluție de bază folosită în tabel (în general $F = 10, 100$ etc);

V_s volumul de referință ales pentru exprimarea concentrației microorganismelor;

V_o diluția de bază.

În cazul în care cea mai mică diluție selectată corespunde eprubetelor cu mediu dublu concentrat (10 ml de inocul), coeficientul NCP se divide încă de la început cu 10.

Dacă NCP este mai mic de 0,3 microorganisme pe mililitru (produse lichide) sau pe gram (alte produse) şi dacă s-a folosit procedura adecvată pentru un număr mic de microorganisme, rezultatul poate fi exprimat în următorul mod: mai puțin de 1 microorganism la 1 ml (produse lichide) sau la 1 g (alte produse).

EXEMPLU:

În cazul unui produs solid, coeficientul NCP este 24; prima eprubetă selectată corespunde unui inocul de 1 ml suspensie inițială ($F = 10$); C_s, pe gram, este:

$$C_s = 24 \times 10 = 2{,}4 \times 10^2$$

9.4.5 Limite de încredere

Limitele de încredere sunt prezentate în tabelul NCP (tabelul B.1).

Este ştiut că în cazul tehnicii NCP se obțin mari variații ale rezultatelor. În consecință, rezultatele obținute prin această metodă trebuie folosite cu prudență.

9.5 Metodă de evidențiere

Metoda de evidențiere este metoda care stabileşte prezența sau absența anumitor microorganisme într-o cantitate dată de produs.

9.5.1 Principiu

Dacă nu sunt alte mențiuni în standardul internațional specific, se amestecă (produse lichide) sau se omogenizează (alte produse) o cantitate, p ,din produsul de examinat, cu 9 x p ml sau g de bulion electiv sau selectiv. După incubare, de preferință în baie termoreglabilă (4.9), se descarcă o ansă din cultura obținută, pe suprafața unui mediu selectiv cu agar, astfel încât să se obțină colonii izolate. Un număr (în general cinci) din coloniile obținute după incubare sunt apoi identificate.

În anumite cazuri, este de dorit ca îmbogățirea în bulion electiv sau selectiv să fie precedată de preîmbogățire în bulion nutritiv, pentru a revifia microorganismele stresate. De asemenea, uneori este util să se folosească, în același timp, două sau mai multe bulioane elective sau selective, precum şi două sau mai multe medii selective cu agar.

9.5.2 Interpretarea rezultatelor

Dacă microorganismul căutat a fost evidențiat, rezultatul se dă sub forma:

"prezent în p ml (produse lichide) sau în p g (alte produse) analizate".

Dacă microorganismul căutat nu a fost evidențiat, rezultatul se dă sub forma:

"absent în p ml (produse lichide) sau în p g (alte produse) analizate".

În nici un caz nu se generalizează la alte cantități mai mari de produs.

9.6 Tehnici de bază pentru identificare

9.6.1 Prepararea unei culturi pure

9.6.1.1 Generalităţi

Prepararea culturii pure începe prin selectarea unei colonii de pe sau din mediul cu agar, care a fost însămânţat cu o diluţie din proba luată în lucru sau cu o cultură.

Se însămânţează apoi colonia selectată, pe un mediu de cultură cu agar, neselectiv.

După incubare, se selectează o colonie bine izolată. Se repetă operaţia, dacă este necesar.

Se foloseşte tehnica însămânţării prin etalare, descrisă la 9.6.1.2. Pot fi necesare diferite metode, în cazuri specifice. Pentru microorganismele anaerobe, procedeele descrise la 9.6.1.2 pot fi folosite adesea, având grijă să se lase culturile în prezenţa aerului un timp cât mai scurt posibil.

9.6.1.2 Etalare

Se ia o cantitate mică de pe suprafaţa unei colonii bine izolate, folosind vârful unei anse sterile. Apoi, se etalează pe suprafaţa mediului, fie direct, cu celulele antrenate pe ansă (9.6.1.2.1), fie în urma realizării unei suspensii de celule aparţinând coloniei (9.6.1.2.2).

9.6.1.2.1 Metoda directă: Exemplu

Folosind extremitatea ansei, se inoculează, în striuri apropiate, o porţiune de aproximativ o treime din suprafaţa mediului. Se sterilizează şi se răceşte ansa. De pe o porţiune neînsămânţată a mediului se realizează o altă serie de striuri, mai puţin apropiate între ele decât în primul caz, astfel încât jumătate din suprafaţa rămasă să nu fie însămânţată. Se repetă operaţia pe toată suprafaţa rămasă, efectuând striurile mult mai depărtate (a se vedea figura 1).

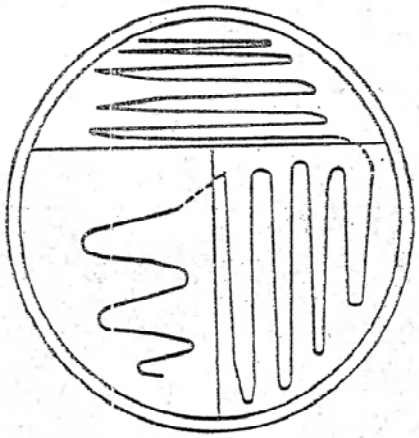


Figura 1 – Exemplu de etalare: Metoda directă

9.6.1.2.2 Metoda folosind lichid de diluţie

Se introduc celulele în 1 ml ... 2 ml lichid de diluţie ales, frecând uşor ansa de pereţii eprubetei, la nivelul suprafeţei lichidului, apoi se amestecă bine.

Se sterilizează şi se răceşte ansa. Se prelevează, cu aceasta, o cantitate mică din suspensia microbiană şi se procedează conform 9.6.1.2.1.

9.6.1.3 Incubare

Dacă nu sunt alte precizări, se întorc cutiile Petri însămânţate şi se introduc în termostat pentru timpul şi temperatura prevăzute.

9.6.1.4 Selectare

După incubare, se selectează o colonie bine izolată din cutie, fie pentru o etalare ulterioară, fie pentru realizarea testelor.

Dacă este posibil, testele finale trebuie efectuate folosind celule care aparţin unei singure colonii. Dacă nu este suficient material celular dintr-o singură colonie, trebuie mai întâi efectuată o subcultură în mediu lichid sau pe agar înclinat, după care subcultura poate fi folosită pentru realizarea testelor.

9.6.2 Coloraţia Gram (Tehnica Hucker modificată)

Această colorare a celulelor bacteriene permite descrierea morfologiei bacteriilor şi clasificarea lor în două grupe, în funcţie de capacitatea lor de a reţine sau nu culoarea violet a cristalului violet, în condiţiile testului. Această clasificare rezultă mai ales din diferenţele de structură ale pereţilor celulari ai celor două grupe şi este corelată cu alte diferenţe majore între cele două grupe. Există diferite variante de coloraţie Gram, dar toate implică aceleaşi etape prezentate mai jos.

9.6.2.1 Soluţii

Se pot folosi soluţiile procurate din comerţ. În acest caz, se respectă instrucţiunile producătorului.

9.6.2.1.1 Soluţie de cristal violet

9.6.2.1.1.1 Compoziţie

Cristal violet	2,0 g
Alcool etilic (95 %)	20 ml
Oxalat de amoniu ($C_2 H_8 N_2 O_4$)	0,8 g
Apă distilată	80 ml

9.6.2.1.1.2 Preparare

Se dizolvă cristalul violet în alcool etilic şi oxalatul de amoniu, în apă distilată. Se amestecă cele două soluţii şi se lasă să stea 24 h înainte de utilizare.

9.6.2.1.2 Soluţie iodată

9.6.2.1.2.1 Compoziţie

Iod	1,0 g
Iodură de potasiu (K I)	2,0 g
Apă distilată	100 ml

9.6.2.1.2.2 Preparare

Se dizolvă iodura de potasiu în 10 ml apă distilată, se adaugă iodul treptat. După dizolvare, se aduce la 100 ml, în balon cotat.

9.6.2.1.3 Soluție de safranină

9.6.2.1.3.1 Compoziție

Safranină O	0,25 g
Alcool etilic (95 %)	10 ml
Apă distilată	100 ml

9.6.2.1.3.2 Preparare

Se dizolvă safranina în alcool etilic, apoi se amestecă cu apa distilată.

9.6.2.2 Tehnica de colorare

După fixarea, pe lama microscopică, a frotiului preparat dintr-o cultură pe mediu solid de 18 h ...24 h, sau dintr-o cultură în mediu lichid, devenită tulbure, se acoperă frotiul cu soluție de cristal violet (9.6.2.1.1). Se lasă să reacționeze timp de 1 min.

Se spală ușor lama, în poziție înclinată, cu apă, timp de câteva secunde.

Se acoperă lama cu soluție iodată (9.6.2.1.2). Se lasă să reacționeze timp de 1 min.

Se spală ușor lama, în poziție înclinată, cu apă, timp de câteva secunde.

Se toarnă ușor, în mod continuu, (o peliculă de alcool etilic 95 %) pe lama ținută în poziție înclinată, timp de cel mult 30 s, până când se scurge culoarea violet.

Se spală ușor lama, în poziție înclinată, cu apă, pentru îndepărtarea alcoolului etilic.

Se acoperă lama cu soluție de safranină (9.6.2.1.3), timp de 10 s.

Se spală ușor lama, în poziție înclinată, cu apă.

Se usucă lama.

9.6.2.3 Interpretare

Se examinează lama la microscop cu obiectiv cu imersie (4.12). Acele celule bacteriene care apar albastre sau violete se numesc Gram-pozitive (Gram +), cele care sunt colorate roz închis până la roșu se numesc Gram-negative (Gram -).

Din cultura pură a anumitor tipuri de bacterii se pot obține, pe același câmp microscopic, atât celule Gram pozitive, cât și Gram-negative.

NOTĂ – Aglomerările mari de celule pot da rezultate necaracteristice.

9.6.3 Testul catalazei

Evidențierea acestei enzime, care descompune apa oxigenată (H_2O_2) în apă și oxigen, se poate efectua folosind o cultură în bulion, o cultură pe agar sau o singură colonie de pe mediul cu agar.

În toate cazurile, fără alte mențiuni în standardul internațional respectiv, mediul de cultură nu trebuie să conțină vreun tip de sânge, în afara cazului când acesta a fost încălzit înainte (mediu cu sânge încălzit).

NOTA 1 – Anumite bacterii lactice posedă o "pseudo-catalază", care nu trebuie să conțină nici un component al hemoglobinei atunci când sunt cultivate în absența glucozei sau a unor concentrații mici de glucoză (0,1 %).

NOTA 2 – În cazul bacteriilor anaerobe, se așteaptă 30 s în aer, înainte de adăugarea apei oxigenate.

9.6.3.1 Din cultură în bulion

Se adaugă, la 1 ml cultură, 0,5 ml apă oxigenată [perhidrol 10 volume, adică 3 % (m/m)]. Se observă apariția bulelor de oxigen (catalază pozitiv) sau absența acestora (catalază negativ).

9.6.3.2 Din cultură în mediu cu agar

Se acoperă cultura cu 1 ml ... 2 ml apă oxigenată. Se observă imediat și după 5 min, dacă se formează sau nu bule de oxigen.

9.6.3.3 Dintr-o colonie

Se pun separat, pe o lamă de microscop, două picături de apă oxigenată.

Se ia o porțiune din colonie, cu ajutorul unei baghete sterile de sticlă sau de material plastic (în nici un caz cu un fir metalic) și se omogenizează ușor, cu una din cele două picături de apă oxigenată. Se observă imediat și peste câteva minute (cel puțin 1 min), dacă s-au format sau nu bule de oxigen. Pentru evitarea unui rezultat eronat, se acoperă fiecare din picături, cu o lamă microscopică și se compară apariția bulelor sub amândouă lamele.

Observarea se poate efectua macroscopic sau folosind un microscop cu putere scăzută.

9.6.4 Testul oxidazei

Detectarea oxidazei se evidențiază prin schimbarea culorii unui component, în timpul oxidării sub acțiunea acestei enzime.

9.6.4.1 Reactiv

9.6.4.1.1 Compoziție

N, N, N', N'–Tetrametil–p–fenilendiamină dihidroclorică ($C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2\ HCl$)	1,0 g
Apă distilată	100 ml

9.6.4.1.2 Preparare

Se dizolvă reactivul în apă rece. Reactivul trebuie preparat înaintea folosirii.

Se pot folosi discuri sau benzi procurate din comerț. În acest caz, se respectă instrucțiunile producătorului.

9.6.4.2 Tehnică

Se înmoaie o bucată de hârtie de filtru, în reactiv. Se prelevează o probă din cultura bacteriană obținută pe un mediu cu agar, folosind un fir de platină sau o baghetă de sticlă sau de material plastic (firul de nichel/crom dă reacții fals pozitive) și se depune pe hârtia de filtru umezită.

9.6.4.3 Interpretarea rezultatelor

În cazul prezenței oxidazei, apare culoarea violet spre roșu, de-a lungul unei perioade cuprinse între 5 s și 10 s.

În caz că nu se modifică culoarea după 10 s, testul se consideră a fi negativ.

9.6.5 Folosirea seturilor biochimice pentru identificare

În mod curent se pot folosi, pentru identificare, o serie de seturi biochimice, gata preparate. Cu toate acestea, nu toate seturile comercializate prezintă același nivel de exactitate. Performanțele lor se evaluează înainte de folosire, în special dacă nu au fost validate de un sistem independent.

ANEXA A
(Normativă)

LIMITE ALE INTERVALULUI DE ÎNCREDERE PENTRU NUMERELE ESTIMATE

Valorile prezentate în tabelele A.1 și A.2 se bazează pe referința [10].

Tabelul A.1 - Calculare dintr-o cutie Petri

Număr de microorganisme[1)]	Limită de încredere la nivel de 95%		Procent de eroare pentru limită[2)]	
	Inferior	Superior	Inferior	Superior
1	<1	6	- 97	+ 457
2	<1	7	- 88	+ 261
3	<1	9	- 79	+ 192
4	1	10	- 73	+ 156
5	2	12	- 68	+ 133
6	2	13	- 63	+ 118
7	3	14	- 60	+ 106
8	3	16	- 57	+ 97
9	4	17	- 54	+ 90
10	5	18	- 52	+ 84
11	6	20	- 50	+ 79
12	6	21	- 48	+ 75
13	7	22	- 47	+ 71
14	8	24	- 45	+ 68
15	8	25	- 44	+ 65

1) Egal cu numărul de colonii.

2) Comparat cu numărul de microorganisme(prima coloană).

A A
ivă)

Tabelul A.2 - Calculare din două cutii Petri

Număr de colonii[1]	Număr de microorganisme	Limită de încredere la nivel de 95%		Procent de eroare pentru limită[2]	
		Inferior	Superior	Inferior	Superior
1	1	<1	3	- 97	+ 457
2	1	<1	4	- 88	+ 267
3	2	<1	4	- 79	+ 192
4	2	1	5	- 73	+ 156
5	2	1	6	- 68	+ 133
6	3	1	6	- 63	+ 118
7	4	2	7	- 60	+ 106
8	4	2	8	- 57	+ 97
9	4	2	9	- 54	+ 90
10	5	2	9	- 52	+ 64
11	6	3	10	- 50	+ 79
12	6	3	10	- 48	+ 75
13	6	3	11	- 47	+ 71
14	7	4	12	- 45	+ 68
15	8	4	12	- 44	+ 65
16	8	5	13	- 43	+ 62
17	8	5	14	- 42	+ 60
18	9	5	14	- 41	+ 58
19	10	6	15	- 40	+ 56
20	10	6	15	- 39	+ 54
21	10	6	16	- 38	+ 53
22	11	7	17	- 37	+ 51
23	12	7	17	- 36	+ 50
24	12	8	18	- 36	+ 49
25	12	8	18	- 35	+ 48
26	13	8	19	- 35	+ 47
27	14	9	20	- 34	+ 46
28	14	9	20	- 34	+ 45
29	14	9	21	- 33	+ 44
30	15	10	21	- 32	+ 43

1) Numărate în două cutii Petri.

2) Comparat cu numărul de microorganisme (coloana 2).

ANEXA B

(Normativă)

TABELE NCP

Tabelul B.1 - Tabel NCP pentru 3×1 g (ml), 3×0,1 g (ml) şi 3×0,01 g (ml)

Număr de rezultate pozitive			NCP	Categorie când numărul de teste este					Limite de încredere			
				1	2	3	5	10	>95%	>95%	>99%	>99%
0	0	0	<0,30						0,00	0,94	0,00	1,40
0	0	0	0,30	3	2	2	2	1	0,01	0,95	0,00	1,40
0	1	0	0,30	2	1	1	1	1	0,01	1,00	0,00	1,60
0	1	1	0,61	0	3	3	3	3	0,12	1,70	0,05	2,50
0	2	0	0,62	3	2	2	2	1	0,12	1,70	0,05	2,50
0	3	0	0,94	0	0	0	0	3	0,35	3,50	0,18	4,60
1	0	0	0,36	1	1	1	1	1	0,02	1,70	0,01	2,50
1	0	1	0,72	2	2	1	1	1	0,12	1,70	0,05	2,50
1	0	2	1,1	0	0	0	3	3	0,4	3,5	0,2	4,6
1	1	0	0,74	1	1	1	1	1	0,13	2,00	0,06	2,70
1	1	1	1,1	3	3	2	2	2	0,4	3,5	0,2	4,6
1	2	0	1,1	2	2	1	1	1	0,4	3,5	0,2	4,6
1	2	1	1,5	3	3	3	3	2	0,5	3,8	0,2	5,2
1	3	0	1,6	3	3	3	3	2	0,5	3,8	0,2	5,2
2	0	0	0,92	1	1	1	1	1	0,15	3,50	0,07	4,60
2	0	1	1,4	2	1	1	1	1	0,4	3,5	0,2	4,6
2	0	2	2,0	0	3	3	3	3	0,5	3,8	0,2	5,2
2	1	0	1,5	1	1	1	1	1	0,4	3,8	0,2	5,2
2	1	1	2,0	2	2	1	1	1	0,5	3,8	0,2	5,2
2	1	1	2,0	2	2	1	1	1	0,5	3,8	0,2	5,2
2	1	2	2,7	0	3	3	3	3	0,9	9,4	0,5	14,2
2	2	0	2,1	1	1	1	1	1	0,5	4,0	0,2	5,6
2	2	1	2,8	3	2	2	2	1	0,9	9,4	0,5	14,2
2	2	2	3,5	0	0	0	0	3	0,9	9,4	0,5	14,2
2	3	0	2,9	3	2	2	2	1	0,9	9,4	0,5	14,2
2	3	1	3,6	0	3	3	3	3	0,9	9,4	0,5	14,2
3	0	0	2,3	1	1	1	1	1	0,5	9,4	0,3	14,2
3	0	1	3,8	1	1	1	1	1	0,9	10,4	0,5	15,7
3	0	2	6,4	3	3	2	2	2	1,6	18,1	1,0	25,0
3	1	0	4,3	1	1	1	1	1	0,9	18,1	0,5	25,0
3	1	1	7,5	1	1	1	1	1	1,7	19,9	1,1	27,0
3	1	2	12	3	2	2	2	1	3	36	2	44
3	1	3	16	0	0	0	3	3	3	38	2	52
3	2	0	9,3	1	1	1	1	1	1,8	36,0	1,2	43,0
3	2	1	15	1	1	1	1	1	3	38	2	52
3	2	2	21	2	1	1	1	1	3	40	2	56
3	2	3	29	3	3	3	2	2	9	99	5	152
3	3	0	24	1	1	1	1	1	4	99	3	152
3	3	1	46	1	1	1	1	1	9	198	5	283
3	3	2	110	1	1	1	1	1	20	400	10	570
3	3	3	>110									

NOTĂ - Limitele de încredere prezentate în tabelul B.1 ,despre influenţa variaţiei statistice asupra rezultatelor sunt orientative. Vor exista întotdeauna şi alte surse de variaţie, care uneori pot fi semnificative.

Tabelul B.2 - Explicarea rezultatelor

Categorie	Definiție
1	Dacă numărul de microorganisme din produs este egal cu NCP determinat, rezultatul este unul dintre cele care au cea mai mare șansă de a fi obținut. În cele mai multe cazuri, există o șansă de numai 5% de a obține un rezultat care este mai puțin probabil decât cel mai puțin probabil în această categorie.
2	Dacă numărul de microorganisme din produs este egal cu NCP determinat, rezultatul este unul dintre cele care au o șansă mai mică de a fi obținut decât chiar cel mai puțin probabil în categoria 1, dar, în cele mai multe cazuri, există o șansă de numai 1% de a obține un rezultat care este mai puțin probabil decât cel mai puțin probabil în această categorie.
3	Dacă numărul de microorganisme din produs este egal cu NCP determinat, rezultatul este unul dintre cele care au o șansă mai mică de a fi obținut decât chiar cel mai puțin probabil în categoria 2, dar, în cele mai multe cazuri, există o șansă de numai 0,1% de a obține un rezultat care este mai puțin probabil decât cel mai puțin probabil în această categorie.
0	Dacă numărul de microorganisme din produs este egal cu NCP determinat, rezultatul este unul dintre cele care au o șansă mai mică de a fi obținut decât chiar cel mai puțin probabil în categoria 3. Există numai o șansă de 0,1% de a obține un rezultat în această categorie, fără ca ceva să fie greșit.

Înainte de a începe testarea, se va hotărî care categorie trebuie acceptată, adică numai 1, 1 şi 2, sau chiar 1, 2 şi 3 (a se vedea tabelele B.1 şi B.2). Dacă decizia care urmează a fi luată pe baza rezultatelor este foarte importantă, ar trebui acceptate numai rezultatele din categoria 1 sau numai cele din categoriile 1 şi 2. Rezultatele din categoria 0 ar trebui luate în considerare cu cea mai mare prudență.

ANEXA C
(Informativă)

BIBLIOGRAFIE

1 Australian Standard AS 1766, *Australian Standard Methods for the Microbiological Examination of Food- Part 1: General Techniques and Procedures. [Standarde australiene de metode pentru examenul microbiologic al alimentelor - Partea 1: Tehnici şi proceduri generale].*

2 Australian Standard AS 2243, *Safety in Laboratories- Part 3: Microbiology. [Securitatea în laboratoare - Partea 3: Microbiologie].*

3 Buttiaux,R., Beerens,H.,and Tacquet,A. *Manuel de techniques bactériologiques. [Manual de tehnici bacteriologice].*Editions Médicales Flammarion(4th edn.)

4 *Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods. [Compendiu despre metodele de examinare microbiologică a alimentelor].*(Speek N.L.,ed.), APHA Intersociety/Agency Committee on Microbiological Methods for Foods. American Public Health Association, Washington, 1976.

5 Cruickshank et al. *Medical Microbiology. [Microbiologie medicală*].Vol.2, 12th edn. Churchill - Livingstone, Edimburgh, 1975.

6 Kenya Standard KS 05-176-1978, *Methods for the Microbiological Examination of Foods- Part 1: General Procedures and Techniques.[Metode pentru examenul microbiologic al alimentelor Partea 1: Tehnici şi proceduri generale].*

7 Harrewijin, G.A. and Hartog, B.J. Guidelines to perform microbiological analysis of food and food products ("Good laboratory practice"). [Ghid pentru realizarea analizelor microbiologice ale alimentelor ("Bune practici de laborator"). *De Ware-Chemicus*, 9, 1979, pp. 1-11.

8 *Hazards in the chemical laboratory.[Riscuri în laboratoarele de chimie].* (Muir G.D. ed.). Royal Institute of Chemistry, London, 1971.

9 Jarvis, B. Statistical aspects of the microbiological analysis of foods. In: *Progress in Industrial Microbiology.* [Aspecte statistice în analiza microbiologică a alimentelor. În: *Progrese în microbiologia industrială*]. Vol. 21, Elsevier, Amsterdam, 1989.

10 Johnson, N.J. and Kotz, S. *Discrete distribution. [Distribuţia discretă].* Houghon Mifflin Company Boston, 1969.

11 *Laboratory Biosafety Manual.[Manual de biosecuritate în laborator].* WHO, Geneva, 1983.

12 Harrigan W.F. and McCance M.E: *Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology. [Metode de laborator în microbiologia alimentelor şi produselor lactate].* Academic Press, London and New York, 1976.

13 *Laboratory Safety at the Center for Disease Control* (CDC). *[Securitatea de laborator în centrele de control al bolilor* (CDC)] NHEW Publication No. CDC 79-8118, Atlanta, 1979.

14 *Laboratory Safety at the Center for Disease Control* U.S.D. for Health, Education and Welfare (Public Health Service), *[Securitatea de laborator în centrele de control al bolilor.* U.S.Dept. pentru sănătate, educaţie şi bunăstare. (Serviciul de sănătate publică)], Atlanta, 1979.

15 *Manual of Methods for General Bacteriology. [Manual de metode de bacteriologie generală].* (Gerhardt P., Murray R.G.E., Costillow R.N., Nester E.W., Krieg N.R. and Phillips G.B. eds.). American Society for Microbiology, Washington. DC 20006, 1981.

16 *Methods in Microbiology. [Metode microbiologice].* (Norris J.R: and Ribbons D.W. eds.).Vol. 1, Academic Press, London and New York, 1969.

17 *Microbiological Testing Laboratory Accomodation Guidelines [Ghid de găzduire a laboratoarelor de analiză microbiologică].* National Association of Testing Authorities, Australia.

18 *Microorganisms in Foods: 1 - Their significance and methods of enumeration. [Microorganismele în alimente: 1- Semnificaţia acestora şi metode de numărare].* ICMSF, University of Toronto Press, 1988.

19 *Safety in Microbiology. Society for Applied Bacteriology. [Securitatea în microbiologie. Societatea pentru bacteriologie aplicată].* Technical Series No. 1 and No. 6. Shapton D.A. and Board R.G. (Hauster W.J. ed.). Academic Press, London and New York, 1972.

20 *Standard Methods for the Examination of Dairy Products. [Metode standardizate pentru examenul produselor lactate].* (Hauster W.J. ed.), 13th edn., American Public Health Association, Washington, 1972.

21 De Man,J.C. MPN tables (corrected). [Tabele NCP (corectate)]. *Eur. J. Appl. Biotechnol.*, 17, 1983, pp. 301-305.

Sfârşitul versiunii române

Membrii Comitetului Tehnic CT 95, *Microbiologie alimentară*, care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	dna Luminița Badiu	
Secretar:	dna Mihaela Herăscu	Institutul de Chimie Alimentară
Reprezentant ASRO:	dna Mariana Drăghici	
Membri:	dna Elena Vădineanu	Ministerul Sănătății
	dna Anişoara Laudoniu	Institutul de Chimie Alimentară
	dna Lavinia Andrei	Ministerul Apărării Naționale
	dna Valeria Daradici	S.C. MIORIȚA S.A.
	dna Gabriela Mărgescu	L.C.C.P.O.A.F.
	dna Ioana Vătuiu	Institutul de Chimie Alimentară

Anteproiectul standardului a fost elaborat de dna Luminița Badiu.

Un standard român nu conține neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediții şi a tuturor modificărilor. Informațiile referitoare la standardele române şi la modificările acestora sunt publicate în Catalogul standardelor române şi în Buletinul Standardizării.

Modificări după publicare

Indicativul modificării	Buletinul Standardizării nr. /an	Punctele modificate

Elementele naționale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Național de Standardizare și Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediții și a tuturor modificărilor.

Informațiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" și în "Buletinul de Standardizare" – publicații periodice ale Departamentului "Moldova-Standard".

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr. / an	Punctele modificate

SI SR ISO 8288:2006

STANDARD MOLDOVEAN

CALITATEA APEI

Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb
Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără

Ediție oficială

S.A. «APĂ-CANAL CHIȘINĂU»
BIBLIOTECA
Intrare Nr. 15.10.07

DOCUMENT NORMATIV
INSM
MOLDOVA-STANDARD
06.07 2007

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău

35a
ZAVAE

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român SR ISO 8288:2001 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără". Drepturile de autor aparțin ASRO și ISO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:

Качество воды. Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенно-спектрометрический метод атомной абсорбции

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM SR ISO 8288:2006

CALITATEA APEI
Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără

IDT SR ISO 8288:2001

Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods

APROBARE	Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare și Metrologie al Republicii Moldova nr. 1903-ST din 20.03.2006 cu aplicare din 01.09.2006
DESCRIPTORI	Apă, calitate, analiză chimică, determinare, conținut, cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu, plumb, metoda de absorbție atomică

SERVICIUL STANDARDIZARE ȘI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chișinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2006

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații și prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare și Metrologie al Republicii Moldova.

PREAMBUL NAȚIONAL

Prezentul standard reprezintă traducerea versiunii franceze a ISO 8288:1986.

Versiunea română a fost recunoscută de ISO şi are aceeaşi valabilitate ca versiunea oficială.

Elaborarea prezentului standard prezintă o importanță deosebită pentru controlul calității diferitelor categorii de ape, deoarece metalele grele precum cobaltul, nichelul, cuprul, zincul, cadmiul şi plumbul sunt indicatori de calitate a căror concentrație este limitată în legislația națională de mediu.

Standardul descrie o metodă de analiză performantă pentru determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu şi plumb prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

Standardul cuprinde trei secțiuni:

- metoda A, de determinare directă a metalelor prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără;

- metoda B, de determinare a metalelor prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără după complexare (APDC) şi extracție (MIBC);

- metoda C, de determinare a metalelor prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără după complexare (HMA-HMDC) şi extracție (DIPC).

ICS 3.060.50

ASRO

STANDARD ROMÂN

SR ISO 8288

Mai 2001

Indice de clasificare R 30

CALITATEA APEI
Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu şi plumb
Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără

IDT ISO 8288:1986

Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods

Qualité de l'eau. Dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, et plomb. Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme

APROBARE | Aprobat de Preşedintele ASRO la 23 mai 2001

CORESPONDENȚĂ | Prezentul standard este identic cu Standardul Internațional ISO 8288:1986, Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu şi plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără

This standard is identical with the International Standard ISO 8288:1986, Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods

La présente norme est identique a la Norme internationale ISO 8288:1986, Qualité de l'eau. Dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, et plomb. Méthodes par spectrométrie d'àbsorption atomique avec flamme

DESCRIPTORI TIT | Apă, calitate, analiză chimică, determinare conținut, cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu, plumb, metodă de absorbție atomică

ASOCIAȚIA DE STANDARDIZARE DIN ROMÂNIA (ASRO)
Adresa poştală: str. Mendeleev 21-25, 70168, Bucureşti 1
Direcția generală: Tel.: +40 1 211.32.96; 650.20.80/284; Fax: +40 1 210.08.33
Direcția de standardizare: Tel.: +40 1 310.43.08; +40 1 310.43.09; Fax: +40 1 315.58.70

© ASRO Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al ASRO.

1 OBIECT

Prezentul Standard Internaţional descrie trei metode pentru determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără a conţinutului de cobalt, nichel, cupru, zinc; cadmiu şi plumb din apă.

Secţiunea unu – metoda A, de determinare directa prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără;

Secţiunea doi – metoda B, de determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără după complexare (APDC) şi extracţie (MIBC);

Secţiunea trei – metoda C, de determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacară după complexare (HMA - HMDC) şi extracţie (DIPC-xilen).

2 DOMENIU DE APLICARE

2.1 Metoda A se aplică atunci când concentraţiile elementelor de determinat sunt relativ ridicate şi când nu există interferenţe.

Când probele au o natură complexă sau necunoscută sau când conţin concentraţii mari în elemente dizolvate (ape dure sau saramuri), metoda A nu se aplică şi trebuie alese metodele B sau C.

Concentraţiile elementelor care se pot determina prin metoda A pot varia în funcţie de caracteristicile spectrometrului de absorbţie atomică utilizat, dar se situează în general în domeniile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Elemente determinate	Domeniu de determinare (mg/l)
Cobalt	de la 0,1 până la 10
Nichel	de la 0,1 până la 10
Cupru	de la 0,05 până 6
Zinc	de la 0,05 până la 2
Cadmiu	de la 0,02 până la 2
Plumb	de la 0,2 până la 10

Când concentraţiile sunt mai mari decât limitele superioare indicate în tabel, se diluează proba înaintea analizei.

2.2 Metodele B şi C se folosesc când concentraţiile elementelor de determinat din probă (sau dintr-o probă diluată) sunt mai mari de 0,5 mg/l

2.2.1 Metoda B

Concentraţiile elementelor care se pot determina prin metoda B pot varia în funcţie de caracteristicile spectrometrului de absorbţie atomică utilizat, dar sunt în general de ordinul celor indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

Elemente determinate	Domeniu de determinare (µg/l)
Cobalt	de la 1 până la 200
Nichel	de la 1 până la 200
Cupru	de la 1 până la 200
Zinc	de la 0,5 până la 50
Cadmiu	de la 0,5 până la 50
Plumb	de la 5 până la 200

Versiunea română

CALITATEA APEI. DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE COBALT, NICHEL, CUPRU, ZINC, CADMIU ŞI PLUMB. METODA PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ

PREAMBUL

ISO (Organizația Internațională de Standardizare) este o federație mondială de organisme naționale de standardizare (comitete membre ale ISO). Elaborarea Standardelor Internaționale este în general încredințată comitetelor tehnice ale ISO. Fiecare comitet membru interesat într-o tematică pentru care a fost creat comitetul tehnic are dreptul să facă parte din acel comitet. Organizațiile internaționale, guvernamentale şi neguvernamentale, care întreţin legături cu ISO, participă de asemenea la lucrări. ISO colaborează direct cu Comisia Electrotehnică Internațională (CEI) în ceea ce priveşte standardizarea în domeniul electrotehnicii.

Proiectele standardelor internaționale adoptate de comitetele tehnice sunt supuse votului comitetelor membre pentru aprobare, înainte de acceptarea lor ca standarde internaționale de către consiliul ISO. Publicarea lor ca standarde internaționale implică aprobarea a minimum 75 % din comitetele membre care au votat.

Standardul internațional ISO 8288 a fost elaborat de Comitetul Tehnic ISO/TC 147, *Calitatea apei.*

Se atenționează utilizatorii asupra faptului că standardele internaționale sunt revizuite periodic şi că orice referire făcută la un alt standard internațional, în prezentul document presupune că este vorba de ultima ediție, dacă nu se menționează o indicație contrară

SECȚIUNEA UNU METODA DE DETERMINAREA DIRECTĂ PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ

3 PRINCIPIU

Nebulizarea în flacăra spectrometrului de absorbție atomică a probei de analizat filtrată și acidulată (sau a probei diluate).

Determinarea directă a concentrației fiecărui element se face în funcție de absorbanța specifică a fiecăruia folosind un spectrometru echipat cu un sistem de corecție de fond continuu sau, în absența unui asemenea sistem, după ce s-a efectuat o corecție pentru absorbția nespecifică.

4 REACTIVI

Toți reactivii trebuie să fie de calitate analitică recunoscută, astfel încât folosirea lor să nu afecteze exactitatea determinării. Apa utilizată deionizată sau distilată și nu trebuie să conțină metale în concentrații detectabile prin analiza probei martor.

4.1 Acid azotic, $\rho = 1,4$ g/ml.

4.2 Acid azotic, $c(HNO_3) \approx 1,5$ mol/l.

Se adaugă 100 ml acid azotic (4.1) la 600 ml apă și se diluează la 1000 ml.

4.3 Acid azotic, $c\ (HNO_3) \approx 0,03$ mol/l

Se adaugă 1 ml acid azotic concentrat (4.1) la 400 ml apă și se diluează la 500 ml cu apă.

4.4 Metale, soluții etalon cu conținut de metal de 1,000 g/l[1)]

Pentru fiecare din elementele de determinat, se cântărește 1,000 g metal pur și se dizolvă în acid azotic (4.1), încălzind până la dizolvarea completă. Se lasă la răcit și se transferă cantitativ soluția într-un balon cotat de 1000 ml, se aduce la semn și se omogenizează.

Pentru prepararea soluțiilor etalon se poate porni și de la sărurile metalelor dacă se cunoaște cu exactitate compoziția lor.

Se stochează fiecare din soluțiile etalon în recipiente de polietilena sau de sticlă boro-silicatică.

1 ml din fiecare acéste soluții etalon conține 1,00 mg metal.

5 APARATURĂ

Materiale curente de laborator și

Spectrometru de absorbție atomică echipat cu lămpi cu catod cavitar corespunzătoare metalelor de determinat, un dispozitiv sau lămpi care să permită corecția absorbanței nespecifice și un ansamblu "nebulizator – arzător" pentru flacăra aer-acetilenă.

Pentru reglarea parametrilor instrumentelor se respectă instrucțiunile producătorului.

NOTĂ PRIVIND CURĂȚAREA STICLĂRIEI

Toata sticlăria trebuie spălată cu grijă cu acid azotic (4.2), apoi clătită cu apă.

[1)] Soluțiile etalon se găsesc în comerț.

2.2 Metoda C:

Pentru un raport între proba de analizat şi soluţia de extracţie de 20 la 1 în volume, conform 21.2, concentraţiile elementelor care se pot determina prin metoda C variază după cum se indică în tabelul 3.

Tabelul 3

Elemente determinate	Domeniu de determinare (µg/l)
Cobalt	de la 0,5 până la 100
Nichel	de la 0,5 până la 100
Cupru	de la 0,5 până la 100
Zinc	de la 0,2 până la 50
Cadmiu	de la 0,2 până la 50
Plumb	de la 2 până la 200

Concentraţiile mai mici se pot determina prin alegerea unui raport mai mare între proba de analizat şi soluţia de extracţie. Este posibil un raport de 50 la 1 în volume, deoarece amestecul solvenţilor organici este foarte puţin solubil în apă.

Separarea fazei apoase de cea organică este mai rapidă prin metoda C. Chelaţii metalelor, în special cel de cadmiu, sunt mai stabili în amestec de solvenţi organici.

NOTE

1 – Pentru determinarea metalelor totale, este necesar să se prelucreze proba înainte de analiză (a se vedea exemple de proceduri în anexa A).

2 – Metodele B si C nu sunt aplicabile când consumul chimic de oxigen (CCO) al probelor (sau al probelor diluate) este mai mare de 500 mg/l

Se nebulizează proba de analizat (7.4) în flacăra spectrometrului.

Se măsoară absorbanța metalului determinat și după fiecare măsurare se aspiră acid azotic (4.3) pentru spălarea nebulizatorului.

NOTĂ – CORECTAREA ABSORBANȚEI NESPECIFICE

Dacă spectrometrul utilizat nu este echipat cu un sistem de corecție de fond continuu care să furnizeze automat un semnal corespunzător absorbanței specifice, A, a elementului căutat, este necesar să se măsoare absorbanța nespecifică, Ao. Pentru aceasta, se poate proceda după cum urmează.

Se alege o linie, apropiată de linia elementului analizat considerat, la care acest element nu absoarbe astfel încât diferența între aceste două lungimi de undă să nu depășească 1 nm.

Se utilizează o linie a gazului care umple lampa cu catod cavitar (argon sau neon) sau o linie emisă de o lampă cu catod cavitar de zirconiu, sau o lampă de deuteriu (a se vedea tabelul 5).

Se măsoară absorbanța Ao corespunzătoare acestei linii, nebulizând o nouă probă de analizat.

Se calculează absorbanța specifică.

$$A = A_1 - Ao$$

în care:

A_1 absorbanța totală la lungimea de undă specifică

Caracteristicile flăcării și energiile furnizate de lămpi trebuie să rămână asemănătoare în timpul măsurării absorbanțelor A_1 și Ao.

Tabelul 5

Element de determinat	Măsurare A_1 Lungime de undă (nm)	Măsurare Ao Lungime de undă (nm)
Cobalt	240,72	241 (D)
Nichel	232,00	232 (D)
Cupru	324,75	325 (Zr)
Zinc	213,86	214 (D)
Cadmiu	228,80	229 (D)
Plumb	283,30	283,7 (Zr)

7.5 Analiză de control

Se efectuează analize de control pentru a pune în evidență un eventual efect al matricei. Pentru aceasta se utilizează metoda adausurilor.

Dacă se pune in evidență un efect al matricei, metoda nu este aplicabilă și se reîncepe determinarea folosind metodele B sau C sau se utilizează rezultatele obținute prin metoda adausului.

8 EXPRIMAREA REZULTATELOR

Prin referire la curba de etalonare, se determină pentru fiecare metal analizat, concentrațiile corespunzătoare absorbanțelor probei de analizat (7.4) și a probei martor (7.2).

Pentru fiecare metal determinat se calculează concentrația, exprimată în miligrame la litru, cu relația

$$(\rho_t - \rho_b) \times \frac{100}{V}$$

în care:

ρ_t concentrația de metal corespunzătoare absorbanței probei de analizat, în miligrame la litru;

6.1 Se folosesc recipiente de sticlă boro-silicatică sau de polietilenă, în prealabil spălate cu acid azotic diluat (4.2), apoi clătite cu apă.

6.2 Dacă se determină metalele totale, probele se tratează cu acid azotic (4.1), imediat după prelevare, până la obţinerea unui pH cuprins între 1 şi 2 (în general sunt suficienţi 2 ml acid pe litru de probă). Se notează cantitatea de acid azotic adăugat şi se utilizează acelaşi volum pentru prepararea probei martor (7.2).

Dacă se determină numai metalele dizolvate probele se filtrează, de îndată ce este posibil după prelevare, pe o membrană filtrantă cu diametrul nominal al porilor de 0,45 µm şi se acidulează imediat filtratul cu acid azotic (4.1) până la obţinerea unui pH cuprins între 1 şi 2.

Înaintea utilizării, filtrele trebuie spălate cu grijă cu acid azotic (4.2) şi clătite cu apă.

7 MOD DE LUCRU

7.1 Probă de analizat

Într-un balon cotat de 100 ml, se introduce o probă de analizat acidulată (6.2) conţinând între 0,2 mg şi 1 mg metal (a se vedea în tabelul 1 limitele superioare de determinare corespunzătoare fiecărui element). Se aduce la semn cu apă.

7.2 Analiza probei martor

Se efectuează, în paralel cu determinarea, o analiză a probei martor urmând acelaşi mod de lucru şi utilizând aceleaşi cantităţi din toţi reactivii ca pentru prelevare şi determinare, dar înlocuind proba de analizat cu apă.

7.3 Prepararea seriei de soluţii etalon

Înaintea fiecărei serii de măsurări se prepară plecând de la soluţiile etalon (4.4) cel puţin patru soluţii de etalonare, acoperind pentru fiecare element considerat domeniul de concentraţii de determinat.

Soluţiile de etalonare se prepară prin diluţia soluţiilor etalon (4.4) cu acid azotic (4.3).

7.4 Etalonare şi determinare

Pentru fiecare din metalele care se determină se procedează după cum urmează. Înaintea efectuării măsurărilor spectrometrice, se instalează spectrometrul conform instrucţiunilor producătorului şi se aspiră o soluţie etalon (7.3) a metalului de analizat în funcţie de indicaţiile din tabelul 4. Se reglează condiţiile de nebulizare şi flacără (debit de aspiraţie, natura flăcării, poziţia fasciculului optic în flacără). Se ajustează zero-ul instrumental, cu apă.

Tabelul 4

Element de determinat	Lungime de undă (nm)	Flacără
Cobalt	240,7	Acetilenă - aer
Nichel	232,0	Acetilenă - aer oxidant
Cupru	324,7	Acetilenă - aer oxidant
Zinc	213,8	Acetilenă - aer
Cadmiu	228,8	Acetilenă - aer
Plumb	283,3	Acetilenă - aer
	217,0	

Pentru fiecare metal de determinat, se aspiră setul de soluţii de etalonare (7.3), între ele aspirându-se soluţia probei martor (7.2). Se trasează curba, trecând concentraţiile de metal ale soluţiilor de etalonare, în miligrame la litru, pe abscisă şi valorile absorbanţelor corespunzătoare, pe ordonată. Se recomandă verificarea curbei de etalonare după fiecare set de 5 probe, de exemplu prin măsurarea absorbanţei unei soluţii etalon.

SECȚIUNEA C: METODA – DETERMINAREA PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ DUPĂ COMPLEXARE (APDC) ȘI EXTRACȚIE (MIBC)

10 PRINCIPIU

Formarea unui complex între metalele determinate şi sarea de amoniu a acidului 1-pirolidinoditiocarboxilic (APDC) şi extracția în metil-iso-butil-cetona (MIBC) la pH = 2,5.

Determinarea metalelor în fază organică prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

11 REACTIVI

A se vedea capitolul 4.

11.1 Acid azotic, ρ = 1,4 g/ml.

11.2 Hidroxid de sodiu, *c* (NaOH) = 2,5 mol/l.

Se dizolvă, cu atenție, 100 g hidroxid de sodiu în apă şi se diluează la 1 litru.

11.3 Acid clorhidric, *c* (HCl) = 0,3 mol/l.

Se amestecă cu atenție, 25 ml acid clorhidric concentrat (ρ = 1,19 g/ml) cu apă şi se diluează la 1 litru.

11.4 Metil-iso-butilcetonă (MIBC)[1]

11.5 Acid 1-pirolidinoditiocarboxilic, sarea de amoniu (APDC)[2], soluție 20 g/l.

Se dizolvă 2,0 g APDC în apă. Se completează cu apă până la 100 ml şi se omogenizează. Dacă se formează un precipitat, se filtrează soluția. Dacă soluția este colorată, se purifică prin extracție repetată cu MIBC (11.4) până la decolorare.

Această soluție se prepară proaspătă pentru fiecare lot de probe.

11.6 Albastru de bromfenol, soluție indicator, 1 g albastru de bromfenol la un litru soluție de etanol 50 % (V/V).

11.7 Metale, soluții etalon cu un conținut de metal de 1,000 g/l.

A se vedea 4.4.

12 APARATURĂ

A se vedea capitolul 5.

13 PRELEVARE ŞI PROBE

A se vedea capitolul 6.

14 MOD DE LUCRU

14.1 Probă de analizat

Într-un balon cotat de 100 ml, se introduce proba de analizat acidulată (a se vedea capitolul 6) conținând între 5 µg şi 20 µg metal de determinat (a se vedea tabelul 2 pentru limitele superioare de determinare corespunzătoare fiecărui element). Se aduce la semn cu apă.

---

[1] Denumire comună a 4-metil-2-pentanonel.

[2] Denumit de asemenea pirolidinocarboditioat de amoniu.

ρ_c concentrația de metal corespunzătoare absorbanței probei martor, în miligrame la litru;

V volumul de probă acidulată prelevată pentru analiză (a se vedea 7.1), în mililitri.

9 RAPORT DE ANALIZĂ

Raportul de analiză trebuie să conțină următoarele indicații:

- referire la prezentul Standard Internațional și la metoda de determinare utilizată (metoda A, B sau C),

- identificarea probei de analizat,

- rezultatele determinării.

- toate detaliile neprevăzute în standard sau facultative, precum și toți factorii susceptibili de a influența rezultatele.

organic (14.2) a soluţiei de etalonare a metalului de determinat şi în funcţie de indicaţiile din tabelul 4. Se reglează condiţiile de nebulizare şi de flacără, ca în cazul precedent (a se vedea 7.4). Se ajustează zerul instrumental cu MIBC (11.4).

Se aspiră setul de extracte organice ale soluţiilor de etalonare, pentru fiecare metal de determinat. Se trasează curba de etalonare punând pe abscisă concentraţiile de metal ale soluţiilor etalon, în micrograme la litru şi valorile corespunzătoare absorbanţelor pe ordonată. Se recomandă verificarea curbei de etalonare, de exemplu măsurând absorbanţa unei soluţii etalon după fiecare set de 5 probe.

Se aspiră extractul organic al probei de analizat.

Se măsoară absorbanţa metalului de determinat şi după fiecare măsurare se aspiră MIBC (11.4) pentru a se spăla nebulizorul.

Pentru corectarea absorbţiei nespecifice, a se vedea nota de la 7.4

NOTĂ – Este foarte important să se protejeze soluţiile organice de căldură şi lumină, deoarece complexurile cu cobalt, cupru, zinc şi în special cu cadmiu sunt instabile în MIBC. Complexul cu cadmiu trebuie măsurat imediat. Complecşii celorlalte metale se pot stoca câteva ore.

15 EXPRIMAREA REZULTATELOR

15.1 Calcul

Se determină pentru fiecare metal analizat, concentraţiile corespunzătoare absorbanţelor probei de analizat şi probei martor, prin referire la curba de etalonare.

Pentru fiecare metal determinat concentraţia probei, exprimată în micrograme la litru, se calculează cu relaţia:

$$(\rho_1 - \rho_0) \times \frac{100}{V}$$

în care:

ρ_1 concentraţia de metal corespunzătoare absorbanţei probei de analizat, în micrograme la litru;

ρ_0 concentraţia de metal corespunzătoare absorbanţei probei martor în micrograme la litru;

V volumul de probă acidulată prelevată pentru analiză (a se vedea 14.1), în mililitri.

15.2 Fidelitate

În 1981 a fost organizat un test internaţional interlaboratoare pentru a compara repetabilitatea şi reproductibilitatea celor două metode cu extracţie (metodele B şi C).

Compoziţia celor două probe analizate este indicată în tabelul 6.

Tabelul 6

	Proba L (nivel scăzut) (µg / l)	Proba H (nivel ridicat) (µg/l)
Plumb	20	100
Cadmiu	4	30
Cupru	6	40
Cobalt	5	120
Nichel	10	100

14.2 Complexare şi extracţie

Se introduce proba de analizat (14.1) şi 100 ml din fiecare soluţie etalon (14.4) în pâlnii de separare de 250 ml echipate cu robinete de politetrafluoretilenă (PTFE).

Se adaugă în fiecare pâlnie 2 picături sau 3 picături indicator albastru de bromfenol (11.6), apoi hidroxid de sodiu (11.2) până la o coloraţie bleu persistentă.

Se adaugă, sub agitare, acid clorhidric (11.3) picătură cu picătură până la dispariţia coloraţiei bleu. Se adaugă un exces de 2 ml acid clorhidric (11.3). pH-ul trebuie să fie între 2,3 şi 2,5. (A se vedea nota 1.)

Se adaugă 5 ml APDC (11.5), se amestecă şi se adaugă 10,0 ml MIBC (11.4). Se agită puternic 2 min. pH-ul trebuie să atingă o valoare de 2,8.

Se lasă la decantat amestecul cel puţin 1 h, la adăpost de lumină şi căldură în pâlnia de separare închisă. Timpul de decantare trebuie să fie strict acelaşi pentru toate soluţiile. Se separă faza organică evitând trecerea oricăror urme ale fazei apoase (se centrifughează dacă este necesar). (A se vedea nota 2.)

NOTE

1 – În locul indicatorului se poate utiliza un pH-metru.

2 – Durata decantării se poate prelungi fără inconveniente, dacă aceasta are loc la întuneric şi la o temperatură de aproximativ 5 °C. În acest caz nu este necesară centrifugarea fazei organice.

14.3 Analiza probei martor

Se efectuează o analiză a probei martor, în paralel cu determinarea, urmând acelaşi mod de lucru (14.2) şi utilizând aceleaşi cantităţi din toţi reactivii folosiţi la complexare şi extracţie, dar înlocuind proba de analizat cu apă.

14.4 Prepararea seriei de soluţii etalon

Fiecare din soluţiile etalon (4.4) corespunzătoare elementelor de determinat, se diluează cu apă[1)] în momentul utilizării astfel încât să se obţină soluţii diluate conţinând 10 mg element la litru.

Într-un balon cotat de 500 ml se introduc:

- 5 ml din fiecare soluţie de zinc şi cadmiu cu un conţinut de metal de 10 mg/l;
- 20 ml din fiecare soluţie de cupru, cobalt, nichel şi plumb cu un conţinut de metal de 10 mg/l.
- 0,5 ml acid azotic (11.1)

Se aduce balonul la semn, cu apă. Se obţine soluţia S. Pornind de la această soluţie S, se prepară cel puţin patru soluţii de etalonare prin diluare cu apă, astfel încât să se acopere următoarele domenii de concentraţii:

Zn, Cd = de la 0 µg/l până la 50 µg/l

Cu, Co, Ni, Pb = de la 0 µg/l până la 200 µg/l

Se acidulează fiecare soluţie de etalonare prin adăugarea aceleaşi cantităţi de acid azotic (11.1) care a fost adăugată la probe pentru conservare (a se vedea 6.2). Volumul adăugat trebuie să fie astfel ales încât concentraţiile de acid azotic din probe şi soluţiile de etalonare să fie aceleaşi.

14.5 Etalonare şi determinare

Pentru fiecare metal de determinat se procedează în felul următor. Înaintea efectuării măsurărilor spectrometrice, se pregăteşte spectrometrul conform instrucţiunilor producătorului prin aspirarea extractului

[1)] În cazul determinării metalelor din apa de mare sau din alte ape care au o concentraţie mare de clorură de sodiu, se prepară soluţiile etalon şi soluţia martor cu apă a cărei concentraţie de NaCl corespunde cu concentraţia apei de analizat.

SECȚIUNEA TREI: METODA C – DETERMINAREA PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ DUPĂ COMPLEXARE (HMA - HMDC) ȘI EXTRACȚIE (DIPC - XILEN)

17 PRINCIPIU

Formarea unui complex între metalele prezente și hexametilamoniu-hexametilencarboditiocarbamat (HMA - HMDC) și extracția cu diisopropil cetonă-xilen în mediu tamponat, pH de la 2 până la 4.

Determinarea metalelor în fază organică prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.

18 REACTIVI

A se vedea capitolul 4.

18.1 Acid azotic, ρ = 1,4 g/ml

18.2 Hexametilen amoniu - hexametilen ditiocarbamat (HMA - HMDC)[1)]

Unei soluții care conține 224 ml hexametilen imină (temperatura de fierbere cuprinsă între 136 °C și 139 °C) în 300 ml xilen, menținută într-o baie cu gheață, i se adaugă pe durata a 30 min, sub agitare și răcire constantă, 60 ml disulfură de carbon distilată (temperatura de fierbere 46,2 °C).

Se continuă răcirea și agitarea timp de o oră. Se filtrează soluția și se colectează precipitatul alb floconos, se spală de trei ori cu oxid de dietil și se usucă între două bucăți de hârtie de filtru.

18.3 HMA - HMDC, soluție de extracție 6,8 g/l.

Într-un balon cotat uscat de 250 ml se dizolvă la încălzire lentă 1,7 g HMA - HMDC (18.2) în 75 ml xilen. Se aduce la semn cu diisopropil–cetonă[2)] (DIPC). (pf = 124,5 °C).

Această soluție este stabilă o săptămână dacă se conservă la 5 °C și la întuneric.

18.4 HMA - HMDC, soluție 55 g/l în metanol.

Într-un balon cotat de 100 ml se dizolvă 5,5 g HMA - HMDC (18.2) în metanol încălzind lent, se răcește la temperatura ambiantă și se aduce la semn cu metanol.

18.5 Formiat, soluție tampon

Se dizolvă 368 g acid formic [98 - 100 % (m/m)] și 14 g acid citric monohidrat în aproximativ 350 ml apă. Se adaugă cu atenție 243 g hidroxid de sodiu, sub agitare și răcire constantă. Se adaugă 50 mg m-cresolsulfo-ftaleină (purpuriu de metacresol) și se diluează la 1 litru cu apă. Se purifică această soluție prin două extracții consecutive cu soluție de extracție, sub agitare (18.3).

18.6 Metal, soluție etalon apoasă cu un conținut de metal de 1,000 g/l.

Se dizolvă concomitent 1,000 g din fiecare metal de determinat în acid azotic concentrat (18.1), încălzind până la dizolvarea completă.

Se răcește și se completează la 1000 ml cu apă. Concentrația acidului în această soluție trebuie să fie de ordinul a 0,1moli/l până la 0,5 moli/l.

Pentru prepararea soluției etalon se pot utiliza și săruri ale metalelor, dacă compoziția lor este cunoscută cu exactitate.

---

1) Acest reactiv se găsește în comerț.

2) Denumirea comună a 2,4-dimetil-3-pentanonă.

Analiza statistică a rezultatelor, conform ISO 5725, este prezentată în tabelul 7.

Tabelul 7

Metal	Plumb		Cadmiu		Cupru		Cobalt		Nichel	
Nivel	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Număr de laboratoare participante	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Număr de laboratoare reținute după eliminarea statistică	14	12	11	13	12	14	13	14	14	14
Concentrație medie (µg/l)	19,7	96	4	30,2	5,7	40,6	5,1	121,3	10,7	103,2
Repetabilitate										
Abatere standard, σ_r	1,5	2,6	0,1	0,7	0,2	1,7	0,4	1,9	0,4	2,3
Coeficient de variație al repetabilității	7,6 %	2,7 %	2,5 %	2,3 %	3,5 %	4,2 %	7,8 %	1,6 %	3,7 %	2,2%
Repetabilitate, $r (= 2,83\ \sigma_r)$	4,24	7,36	0,28	1,98	0,57	4,8	1,13	5,38	1,13	6,51
Reproductibilitate										
Abatere standard, σ_R	3,2	5,3	0,3	1,3	0,7	5,9	1,4	7,6	1,4	16,2
Coeficient de variație al reproductibilității	16,2 %	5,5 %	7,5 %	4,3 %	12,3 %	14,5 %	27,5 %	6,3 %	13,1 %	15,7 %
Reproductibilitate, $R (= 2,83\sigma_R)$	9,05	15	0,85	3,68	1,98	16,7	3,96	21,51	3,96	45,85

15.3 Interferențe

Alte substanțe, prezente în concentrații mai mici de 5 mg/l, nu interferează în mod normal.

16 RAPORT DE ANALIZĂ

A se vedea capitolul 9.

NOTĂ – Setul de soluţii etalon este folosit pentru a se verifica terminarea extracţiei. Se recomandă laboratoarelor care sunt mai puţin familiarizate cu metoda extracţiei, să verifice extracţia completă urmând modul de lucru descris în anexa B.

21.4.2 Soluţii organice

În momentul utilizării se prepară cel puţin patru soluţii de etalonare organice cuprinzând domeniul de concentraţii de determinat.

Aceste soluţii se prepară prin diluarea soluţiei etalon organică (18.7) cu soluţie de extracţie (18.3). Pentru aceasta este indicat să se folosească baloane cotate uscate de 25 ml şi micropipete (capitolul 19).

21.5 Etalonare şi determinare

Se procedează după cum urmează pentru fiecare metal de determinat. Înaintea efectuării măsurărilor spectrometrice, se pregăteşte spectrometrul conform instrucţiunilor producătorului pentru aspirarea soluţiei organice de etalonare a elementului de determinat şi în funcţie de indicaţiile din tabelul 4. Se reglează condiţiile de nebulizare şi flacără ca la metodele precedente (a se vedea 7.4). Se ajustează zero-ul instrumental cu soluţia de extracţie (18.3).

Pentru fiecare metal determinat, se aspiră seria de soluţii organice etalon (21.4.2). Se trasează curba de etalonare punând pe abscisă concentraţiile de metal ale soluţiilor etalon organice, în micrograme la litru, iar pe ordonată valorile corespunzătoare ale absorbanţelor.

Se aspiră extractul organic al probei de analizat (21.2).

Se măsoară absorbanţa metalului de determinat. După fiecare măsurare se clăteşte ansamblul nebulizor – arzător cu metanol pentru a se evita colmatarea.

Se procedează, eventual, la corecţia absorbanţei nespecifice (a se vedea nota 7.4).

22 EXPRIMAREA REZULTATELOR

22.1 Calcul

Prin referire la curba de etalonare, se calculează pentru fiecare metal determinat, concentraţiile corespunzătoare absorbanţelor probei de analizat şi a probei martor.
Pentru fiecare metal determinat, concentraţia, exprimată în micrograme pe litru, se calculează cu relaţia:

$$(\rho_t - \rho_b) \times \frac{20}{V}$$

în care

ρ_t concentraţia de metal corespunzătoare absorbanţei probei de analizat, în micrograme la litru;

ρ_b concentraţia de metal corespunzătoare probei martor, în micrograme la litru;

V volumul de probă acidulată luată în lucru pentru analiză (a se vedea 21.1), în mililitri.

22.2 Repetabilitate şi reproductibilitate

O verificare internaţională, a fost organizată în 1981, pentru a compara repetabilitatea şi reproductibilitatea celor două metode prin extracţie (metoda B şi C).

Compoziţiile celor două probe analizate sunt indicate în tabelul 6.

Analiza statistică a rezultatelor conform ISO 5725 este prezentată în tabelul 8.

18.7 Metal, soluție etalon organică, cu un conținut de metal de 5 mg/l.

Într-un balon cotat de 100 ml, se introduc 5 ml soluție etalon apoasă (18.6). Se adaugă 50 ml acid formic [58 % până la 100 % (m/m)] și 0,2 g până la 0,5 g acid citric monohidrat. Se aduce la semn cu diisopropilcetonă.

19 APARATURĂ

Aparatura specificată la capitolul 5 și

Micropipete

Se curăță vârfurile de material plastic ale micropipetelor prin lăsarea, câteva ore, în acid azotic (4.2). Se evită temperaturile mai mari de 40 °C. Se clătesc cu apă înaintea folosirii.

20 PRELEVARE ȘI PROBE

A se vedea capitolul 6.

21 MOD DE LUCRU

21.1 Probă de analizat

Proba de analizat acidulată (a se vedea capitolul 6) este în general de 400 ml.

Pentru obținerea unor factori superiori de concentrație, se pot utiliza volume diferite care permit obținerea unui raport între faza apoasă și faza organică mergând de la 50 până la 1, în volume.

21.2 Complexare și extracție

Se introduce proba de analizat (21.1) într-o pâlnie de separare de 500 ml. Se adaugă 20 ml soluție tampon de formiat (18.5). Coloraţia indicatorului trebuie să fie galben clar. În caz de coloraţie roşie se adaugă suplimentar 20 ml soluţie tampon de formiat.

Se adaugă 2,0 ml soluție metanolică de HMA - HMDC (18.4), se agită și se lasă în repaus timp de 3 min până la 5 min.

Se adaugă 20,0 ml soluție de extracție (18.3) și se agită energic timp de cel puțin 3 min.

Se lasă amestecul la decantat timp de 10 min până la 15 min pentru a obține o separare bună între faze. Se adaugă cu atenție apă până când faza organică se găsește în întregime la gâtul pâlniei.

Aspirarea fazei organice pentru determinare (21.5) se poate realiza direct din gâtul pâlniei.

Dacă faza organică trebuie conservată mai mult timp, se separă cu atenție evitând toate urmele fazei apoase și se conservă la întuneric și la rece.

21.3 Analiza probei martor

În paralel cu determinarea se efectuează o analiză a probei martor, urmând același mod de lucru (21.2), utilizând aceleași cantități din toți reactivii ca la prelevare, chelatizare și extracție, dar înlocuind probă de analizat cu acid azotic (4.3).

21.4 Prepararea seriei de soluții etalon

21.4.1 Soluții apoase

Înaintea fiecărei serii de măsurări, se prepară cel puțin patru soluții de etalonare care să cuprindă domeniul concentrațiilor de determinat. Aceste soluții de etalonare, se prepară prin diluarea soluției etalon apoasă (18.6) cu acid azotic (4.3).

PRETRATAMENTUL PROBEI ÎN CAZUL DETERMINĂRII METALELOR TOTALE

(Aceasta anexă face parte integrantă din standard)

A.0 Pentru majoritatea probelor este satisfăcătoare o mineralizare utilizând acid clorhidric sau acid azotic. În acelaşi timp uneori, de exemplu în cazul apelor uzate intens poluate, poate fi necesară o metodă de mineralizare mai puternică.

Mai jos sunt date cu titlu de exemplu diferite metode de mineralizare.

A.1 Se adaugă 5 ml acid clorhidric (ρ = 1,19 g/ml) la o probă de analizat de 100 ml.

Se încălzeşte pe o baie de apă până se ajunge la un volum de 15 ml până la 20 ml. Se evită evaporarea totală a probei.

Se răceşte şi se filtrează pentru reţinerea pe filtru a materiilor insolubile, susceptibile de a înfunda nebulizorul. Se prinde filtratul într-un balon cotat de 100 ml.

Se spală filtrul de mai multe ori cu apă.

A.2 Se adaugă 4 ml acid azotic 15 moli/l la 100 ml probă şi se încălzeşte până se reduce volumul la 50 ml. Se trece proba tratată într-un balon. Se adaugă 12 ml acid clorhidric (ρ=1,19 g/ml). Se conectează balonul la un refrigerent şi se încălzeşte la fierbere timp de 2 h 30 min.

Se răceşte şi se filtrează pentru eliminarea materiilor insolubile susceptibile de a înfunda nebulizorul. Se colectează filtratul într-un balon cotat de 100 ml.

Se clăteşte refrigerentul şi filtrul de mai multe ori cu apă, se colectează apele de spălare în balonul cotat şi se aduce la semn cu apă.

Tabelul 8

Metal	Plumb		Cadmiu		Cupru		Cobalt		Nichel	
Nivel	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Număr de laboratoare participante	16	16	16	16	16	16	15	16	15	16
Număr de laboratoare reţinute după eliminarea statistică	14	14	13	13	15	16	14	14	11	14
Concentraţie medie (µg/l)	20,3	97,7	4	29,8	6,4	41	5,8	115,8	10,9	100,2
Repetabilitate										
Abatere standard, σ_r	1,06	3,8	0,3	0,8	0,5	3,3	0,6	3,6	1,8	4,7
Coeficient de variaţie al repetabilităţii	5,2 %	3,9 %	7,5 %	2,7 %	7,8 %	8,0 %	10,3 %	31,3 %	16,5 %	4,7 %
Repetabilitate, r (=2,83 σ_r)	3,0	10,7	0,85	2,26	1,41	9,34	1,7	10,2	5,1	13,3
Reproductibilitate										
Abatere standard, σ_R	2,8	3,4	0,4	2,7	1,1	4,8	1,2	8,2	4	13,7
Coeficient de variaţie al reproductibilităţii	13,8 %	3,5 %	10 %	9,1 %	17,2 %	11,7 %	20,7 %	7,1 %	36,7 %	13,7 %
Reproductibilitate, R (= 2,83σ_R)	7,9	9,62	1,13	7,64	3,11	13,6	3,4	23,21	11,3	38,8

22.3 Interferenţe

Este tolerabilă o concentraţie de metale grele, inclusiv fierul, mergând până la 20 mg/l. Când concentraţia totală de metale grele depăşeşte 20 mg/l, volumul probei de analizat în raport cu solventul de extracţie trebuie să fie mai mic de 20.

Concentraţia tolerabilă de acid nitriloacetic este 250 mg/l. Acidul etilendiaminotetracetic (EDTA) interferează în cazul extracţiei nichelului; o concentraţie de 25 mg/l sare disodică a acidului etilendiaminotetracetic dihidratat ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2.2H_2O$) este tolerabilă în cazul extracţiei celorlalte cinci metale.

Acidul humic conţinut în probele de apă neutre precipită la acidulare. Acest precipitat trebuie îndepărtat prin filtrare, el nereţinând metalele grele. Extracţia metalelor grele din filtrat cu HMA - HMDC şi DIPC - xilen se poate efectua cu randament complet.

23 RAPORT DE ANALIZĂ

A se vedea capitolul 9.

Membrii Comitetului Tehnic CT 52, *Calitatea apei* care au participat la elaborarea prezentului standard:

Preşedinte:	dl	Aurel Varduca	
Secretar:	dna	Mariana Stănciulescu	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Protecția Mediului, București
Reprezentant ASRO:	dna	Camelia Negrilă	
Membri:	dna	Renata Scarlat	Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecției Mediului, Bucureşti
	dna	Elena Mihăilă	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Bucureşti
	dl	Iulian Preda	Centrul de Cercetări pentru Calitate şi Protecția Mediului, Bucureşti
	dna	Mihaela Vasilescu	Institutul de Sănătate Publică, Bucureşti
	dna	Iulia Gheorghiu	Centrul de Cercetări pentru Protecția Mediului şi Igiena Muncii, Bucureşti
Invitat:	dna	Ofelia Bercaru	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Bucureşti
	dna	Irina Lucaciu	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Bucureşti
	dna	Mihaela Cruceanu	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Bucureşti

Un standard român nu conține neapărat totalitatea prevederilor necesare pentru contractare. Utilizatorii standardului sunt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.
Este important ca utilizatorii standardelor române să se asigure că sunt în posesia ultimei ediții şi a tuturor modificărilor.
Informațiile referitoare la standardele române (termenul de începere a aplicării, modificările etc) sunt publicate în **Catalogul Standardelor române** şi în **Buletinul Standardizării**.

Modificări după publicare

Nr. modificării	Buletinul Standardizării Nr./An	Punctele modificate

LEI 57000

ANEXA B

VERIFICAREA EXTRACȚIEI (METODA C)

(Aceasta anexă face parte integrantă din standard)

Înaintea analizării probelor propriu-zise, se prepară cel puțin două soluții de etalonare apoase (21.4.1) cu concentrații corespunzând intervalului de concentrație al metalului din probă.

Se complexează şi se extrag aceste soluții de etalonare apoase conform 21.2.

Se aspiră extractele organice şi se măsoară absorbanțele extractelor organice conform 21.5.

În paralel se prepară cel puțin două soluții de etalonare organice (21.4.2) cu concentrațiile de 20 ori şi respectiv 50 ori mai mari decât concentrațiile soluțiilor etalon apoase corespunzătoare (conform factorului de concentrare ales). Se aspiră şi se măsoară absorbanțele acestor soluții de etalonare organice conform 21.5.

Extracția este completă când extractele organice ale soluțiilor etalon apoase au aceleaşi valori ale absorbanțelor cu soluțiile de etalonare organice corespondente.

Sfârşitul versiunii române

Elementele naționale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Național de Standardizare și Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediții și a tuturor modificărilor.

Informațiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" și în "Buletinul de Standardizare" – publicații periodice ale Organismului Național de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

SM STAS 6953:2007

STANDARD MOLDOVEAN

APE DE SUPRAFAȚĂ ŞI APE UZATE

Determinarea conținutului de materii în suspensie, a pierderii la calcinare şi a reziduului la calcinare

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chișinău 16.02 08

CSM 13.060.25

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM STAS 6953:2007
Mai 2007

APE DE SUPRAFAŢĂ ŞI APE UZATE
Determinarea conţinutului de materii în suspensie, a pierderii la calcinare şi a reziduului la calcinare

IDT STAS 6953-81

Surface waters and waste waters. Determination of suspended matter, loss of ignition and calcination residues

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Ape de suprafaţă, ape uzate, conţinutul de materii în suspensie, pierdere la calcinare, reziduul la calcinare, conservarea probelor, metoda prin filtrare, metoda prin centrifugare

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român STAS 6953-81 „Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea conținutului de materii în suspensie, a pierderii la calcinare și a reziduului la calcinare" împreună cu nota națională. Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Воды поверхностные и воды сточные. Определение содержания веществ в суспензии, потери при кальцинировании и осадки при кальцинировании

Notă națională

N1 Punctul 2.2. Referința „STAS 1077-67" trebuie citită "SM SR ISO 3310-1:2003".

N2 Capitolul 9. Indicativul „STAS 6953-81" trebuie citit „SM STAS 6953:2007".

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE

STANDARD DE STAT
EDIȚIE OFICIALĂ

STAS 6953-81

Înlocuiește :
STAS 6953-64

Clasificarea alfanumerică
R 32

APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI APE UZATE

Determinarea conținutului de materii în suspensie, a pierderii la calcinare și a reziduului la calcinare

SURFACE AND WASTE WATERS
Determination of suspended matter, loss of ignition and calcination residues

EAUX DE SURFACE ET EAUX RESIDUELLES
Dosage des matières en suspension, de la perte à la calcination et du residu calciné

ВОДА ПОВЕРХНОСТНАЯ И СТОЧНАЯ
Определение содержания веществ в суспензии, потери при кальцинировании и осадки при кальцинировании

Reproducerea, interzisă. Respectarea Standardului

1 GENERALITĂȚI

1.1 Obiect și domeniu de aplicare

1.1.1 Prezentul standard stabilește metodele pentru determinarea conținutului de materii în suspensie, precum și a pierderii la calcinare și a reziduului la calcinare a materiilor totale în suspensie din apele de suprafață și din apele uzate.

1.1.2 Materiile în suspensie reprezintă substanțele insolubile din ape, care se pot separa prin filtrare, centrifugare sau sedimentare (cu dimensiuni de max. 2 mm).

În funcție de densitate, materiile în suspensie pot fi sedimentabile și nesedimentabile (inclusiv plutitoare).

1.1.3 Metodele descrise în prezentul standard se referă la :

- determinarea conținutului de materii totale în suspensie;
- determinarea conținutului de materii în suspensie, sedimentabile;
- determinarea conținutului de materii în suspensie, plutitoare;
- determinarea conținutului de materii în suspensie, nesedimentabile;
- determinarea pierderii la calcinare a materiilor totale în suspensie (conținut în materii organice);
- determinarea reziduului la calcinare a materiilor totale în suspensie (conținut în materii minerale).

1.2 Indicații generale

Toate cîntăririle, cu excepția celor unde se specifică altfel, se fac cu precizie de 0,001 g.

2 LUAREA ȘI CONSERVAREA PROBELOR

2.1 Probele de ape se iau în vase de sticlă sau de material plastic, respectînd prescripțiile în vigoare pentru luarea probelor de ape de suprafață și ape uzate.

2.2 Dacă proba de apă conține materii în suspensie cu dimensiuni mai mari de 2 mm, în prealabil se filtrează printr-o sită cu țesătură de sîrmă 2 STAS 1077-67.

OBSERVAȚIE — La cerere, în buletinul de analiză se va nota natura materiilor reținute pe sită și masa lor în stare umedă.

2.3 Determinarea conținutului de materii în suspensie se efectuează în max. 24 h de la recoltarea probelor.

Dacă analiza nu se poate efectua în max. 24 h, se adaugă pentru conservare 2 cm^3 cloroform la fiecare dm^3 probă de apă. După adăugarea cloroformului, proba trebuie bine agitată.

Aprobat de :
INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE
Str. Roma nr. 32–34 BUCUREȘTI
Telex 11312 CNST R

Elaborat inițial în 1964
Revizuit în 1981

Data intrării în vigoare :
1981-11-01

3 DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE MATERII TOTALE ÎN SUSPENSIE

3.1 Principiul metodei

Separarea materiilor în suspensie prin filtrare sau centrifugare, urmată de uscarea și cîntărirea reziduului pînă la masă constantă.

Filtrarea se execută prin hîrtie de filtru, de preferință în cazul apelor cu un conținut mare de materii în suspensie. În cazul apelor cu un conținut mic de materii în suspensie, filtrarea se execută prin creuzet filtrant tip G4, cu strat de azbest.

Centrifugarea se execută în cazul apelor care conțin cantități mari de materii coloidale.

3.2 Metoda prin filtrare

3.2.1 Varianta de filtrare prin hîrtie filtru

3.2.1.1 Aparatură și materiale

— Etuvă termoreglabilă la temperatura de 105±3°C.

— Fiole de cîntărire din sticlă.

— Hîrtie de filtru cu porozitate mică. Hîrtia de filtru se spală cu apă distilată fierbinte, se lasă să se scurgă bine, apoi se introduce în fiola de cîntărire și se ține o oră în etuvă la 105±3°C. Se răcește o jumătate de oră în exsicator și apoi se cîntărește. Operațiile de uscare în etuvă, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă.

3.2.1.2 Modul de lucru

Proba de apă, omogenizată în prealabil și care conține o cantitate de min. 10 mg materii totale în suspensie se filtrează prin hîrtie de filtru. Reziduul de pe hîrtia de filtru se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea sărurilor solubile (verificare în filtrat, cu reactivul specific, în funcție de natura sărurilor). Precipitatul se usucă la 105±3°C, se răcește și se cîntărește. Operațiile de uscare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă.

3.2.1.3 Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul de materii totale în suspensie se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula :

$$\text{Materii totale în suspensie} = \frac{m_2 - m_1}{V} 1000 \qquad (\text{mg/dm}^3)$$

în care :

m_1 masa fiolei cu hîrtie de filtru, în mg ;

m_2 masa fiolei cu hîrtia de filtru cu reziduu, în mg ;

V volumul probei de apă luat pentru analiză, în cm³.

3.2.2 Varianta de filtrare prin creuzet filtrant tip G 4, cu strat de azbest

3.2.2.1 Aparatură și materiale

— Baie de apă.

— Cuptor electric, termoreglabil la temperatura de 600±5°C sau 800±5°C.

— Creuzet filtrant tip G4.

— Vas de trompă.

— Suspensie de fibre de azbest : circa 20 g fibre de azbest (cu dimensiuni de circa 2 mm) se spală de cîteva ori cu apă distilată, pentru îndepărtarea impurităților. Fibrele de azbest se introduc într-un vas conic de 500 cm³, conținînd 200 cm³ acid clorhidric 5 n ; conținutul vasului se fierbe la flacără timp de o jumătate de oră, apoi vasul se ține pe baia de apă încă cîteva ore. Se filtrează pe o pîlnie Büchner, fibrele se spală cu acid clorhidric d=1,19 diluat 1+10 și apoi cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a ionului clor din filtrat (verificare cu soluție 1% de azotat de argint). Fibrele de azbest se trec într-o capsulă de porțelan, se usucă mai întîi la 105±3°C și apoi se calcinează la 600°C timp de 2 h în cuptorul electric. Se introduc apoi într-un vas conținînd 1 dm³ apă distilată și se agită obținîndu-se astfel o suspensie de fibre de azbest.

3.2.2.2 Modul de lucru

3.2.2.2.1 Pregătirea stratului filtrant

Creuzetul filtrant tip G 4 se umple cu suspensie de azbest, astfel ca stratul de azbest realizat să fie de înălțime uniformă și de circa 200 mg/cm². Se lasă 1...2 min, pentru sedimentarea particulelor, apoi se filtrează la vid. Este important ca depresiunea folosită la prepararea stratului de azbest să fie la sfîrșitul filtrării tot atît de mare ca și aceea care se va folosi la filtrarea probei.

După ce apa s-a scurs din stratul de azbest, se oprește filtrarea la vid și creuzetul se umple cu apă distilată care se lasă să filtreze la început fără vid, apoi crescînd treptat depresiunea.

Stratul de azbest se spală de două sau trei ori cu apă distilată. Creuzetul cu strat de azbest se usucă în etuvă la 105±3°C, timp de o oră, se răcește în exsicator o jumătate de oră și se cîntărește.

OBSERVAȚIE — Dacă se determină și pierderea la calcinare, în prealabil creuzetul cu strat de azbest se calcinează în cuptor electric, la 600 ± 5°C sau la 800 ± 5°C, timp de 15 min, se răcește în exsicator o jumătate de oră și se cîntărește.

3.2.2.2.2 Filtrarea probei

Creuzetul filtrant tip G 4 se montează la trompa de vid și se filtrează apă distilată pentru a se verifica dacă nu trec fibre de azbest în filtrat, apoi se schimbă vasul de trompă și se filtrează proba de apă. Proba de apă, omogenizată, care conține minimum 10 mg materii totale în suspensie se filtrează la început fără vid, apoi crescînd treptat depresiunea.

La sfîrșitul filtrării, reziduul se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea sărurilor solubile. Se usucă creuzetul la 105±3°C, timp de o oră, se răcește o jumătate de oră în exsicator și se cîntărește. Operațiile de uscare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă.

3.2.2.3 Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul de materii totale în suspensie se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula:

$$\text{Materii totale în suspensie} = \frac{m_2 - m_1}{V} 1000 \qquad (\text{mg/dm}^3)$$

în care:

m_1 masa creuzetului cu strat de azbest fără reziduu, în mg;

m_2 masa creuzetului cu strat de azbest și cu reziduu, după uscare, în mg;

V volumul probei de apă luat pentru analiză, în cm³.

3.3 **Metoda prin centrifugare**

3.3.1 Aparatură

— Baie de apă.

— Centrifugă cu eprubete cilindrice.

— Cuptor electric, termoreglabil la temperatura de 600...800°C.

— Creuzet sau capsulă de porțelan, uscate în etuvă la 105±3°C, răcite în exsicator o jumătate de oră și apoi cîntărite.

OBSERVAȚIE — Dacă se determină și pierderea la calcinare, creuzetul sau capsula se calcinează la 600 ± 5°C sau la 800 ± 5°C, se răcește și se cîntărește.

— Etuvă termoreglabilă la temperatura de 105±3°C.

3.3.2 Modul de lucru

Proba de apă, omogenizată, care conține minimum 10 mg materii totale în suspensie, se introduce într-una sau mai multe eprubete ale centrifugii, asigurînd echilibrarea rotorului și se centrifughează timp de 15 min, la o turație de maximum 3000 rot/min.

Supernatantul se sifonează, evitînd antrenarea reziduului (sedimentului) și a materiilor plutitoare.

Se introduce apă distilată în eprubetă (eprubete), se agită, se centrifughează și se sifonează. Se repetă aceste operații de două sau trei ori, apoi conținutul eprubetei (eprubetelor) se transvazează cantitativ cu ajutorul apei distilate, în creuzet sau în capsulă. Se evaporă pe baia de apă, se usucă în etuvă la 105±3°C, se răcește în exsicator o jumătate de oră și se cîntărește. Operațiile de uscare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă.

3.3.3 Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul de materii totale în suspensie se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula:

$$\text{Materii totale în suspensie} = \frac{m_2 - m_1}{V} 1000 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care:

m_1 masa creuzetului, în mg;

m_2 masa creuzetului cu reziduu uscat, în mg;

V volumul probei de apă luat pentru analiză, în cm³.

4 DETERMINAREA MATERIILOR IN SUSPENSIE, SEDIMENTABILE

Materiile în suspensie, sedimentabile, se pot determina prin două metode:

— metoda volumetrică;

— metoda gravimetrică.

În caz de litigiu se aplică metoda gravimetrică.

4.1 Metoda volumetrică

4.1.1 Principiul metodei

Materiile în suspensie, sedimentabile, se determină prin sedimentare liberă într-un interval de timp dat în cilindru gradat sau în con Imhoff.

4.1.2 Materiale și aparatură

— Con Imhoff de sticlă, de 1000 cm³, cu valoarea diviziunii de 1 cm³.

— Cilindru gradat de sticlă, de 1000 cm³ (folosit pentru ape cu conținut mare de materii sedimentabile).

— Tijă cu mîner și disc pentru omogenizare.

4.1.3 Modul de lucru

Proba de apă, în prealabil omogenizată, se introduce în conul Imhoff sau în cilindrul gradat.

OBSERVAȚIE — În cazul folosirii cilindrului gradat, după introducerea apei pînă la gradația de 1 000 cm³, se omogenizează proba de apă cu ajutorul unui disc cu găuri prevăzut în centru cu o tijă cu mîner.

Se menține conul sau cilindrul în poziție verticală și în repaus, la adăpostul variațiilor termice și iluminatului puternic.

Pentru a detașa particulele eventual aderente la pereți, se rotește conul sau cilindrul în jurul axei sale, după 15 min și după 105 min. După 2 h se citește volumul sedimentului, observînd linia de separare între sediment și supernatant.

OBSERVAȚIE — În caz că linia de separare între sediment și supernatant nu este netă, timpul de sedimentare se prelungește peste 2 h pînă cînd linia de separare este clară și acest lucru se va specifica în buletinul de analiză.

4.1.4 Exprimarea rezultatelor

Conținutul de materii în suspensie, sedimentabile, determinat prin metoda volumetrică se exprimă în cm³/dm³.

4.2 Metoda gravimetrică

4.2.1 Principiul metodei

Materiile în suspensie, sedimentabile, se determină prin diferența dintre materiile totale în suspensie din probă și materiile în suspensie nesedimentabile din supernatant, după sedimentare liberă, într-un timp determinat.

4.2.2 Aparatură

— Aparatură conform pct. 3.2.1.1; 3.2.2.1 sau 3.3.1.

— Con Imhoff de sticlă, gradat, de 1 000 cm³, sau cilindru gradat de sticlă de 1 000 cm³.

4.2.3 Modul de lucru

Din proba de apă de analizat, omogenizată, se iau 1 000 cm³, se introduc într-un con Imhoff sau cilindru gradat și se lasă să se sedimenteze, în condițiile indicate la pct. 4.1.3. Supernatantul se sifonează evitînd antrenarea sedimentului. În supernatant se determină apoi materiile în suspensie sedimentabile prin una din metodele de la cap. 3. Separat, pe o altă porțiune din proba de analizat, se determină conținutul de materii totale în suspensie, conform cap. 3.

4.2.4 Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul de materii în suspensie, sedimentabile, determinat prin metoda gravimetrică, se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula:

$$\text{Materii în suspensie sedimentabile} = m_1 - m_2 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care:

m_1 conținutul de materii totale în suspensie, în mg/dm³;

m_2 conținutul de materii în suspensie din apa decantată, în mg/dm³.

5 DETERMINAREA MATERIILOR ÎN SUSPENSIE, PLUTITOARE

Materiile în suspensie, plutitoare, se pot determina prin două metode:

— metoda volumetrică;

— metoda gravimetrică.

În caz de litigiu se aplică metoda gravimetrică.

5.1. Metoda volumetrică

5.1.1 Principiul metodei

Proba se introduce într-un cilindru gradat și după un interval de timp (2 h) se citește volumul ocupat de materiile în suspensie, plutitoare, direct pe cilindrul gradat.

5.1.2 Aparatură

— Cilindru gradat de sticlă, de 1 000 cm³.

5.1.3 Modul de lucru

Cilindrul gradat se umple pînă la gradația de 1 000 cm³ cu probă omogenizată. Se lasă în repaus 2 h, după care se citește pe cilindrul gradat volumul materiilor în suspensie ridicate la suprafață.

OBSERVAȚIE — În caz că linia de separare între sediment și supernatant nu este netă, timpul de sedimentare se prelungește peste 2 h, pînă cînd linia de separare este clară și acest lucru se va specifica în buletinul de analiză.

5.1.4 Exprimarea rezultatului

Conținutul de materii în suspensie, plutitoare, determinate prin metoda volumetrică, se exprimă în cm³/dm³.

5.2 Metoda gravimetrică

5.2.1 Principiul metodei

Materiile în suspensie, plutitoare, se colectează de la suprafața probei, se spală și se determină gravimetric.

5.2.2 Aparatură

— Con Imhoff, gradat, cu valoarea diviziunii de 1 cm³ sau cilindrul gradat de 1 000 cm³.

— Aparatură conform pct. 3.

5.2.3 Modul de lucru

Din proba de apă omogenizată se iau 1 000 cm³, se introduc în conul Imhoff sau în cilindrul gradat și se lasă în repaus 2 h. Materiile în suspensie, plutitoare, se colectează de la suprafața probei, se spală cu apă distilată și se determină prin una din metodele indicate la cap. 3.

5.2.4 Calcul și exprimarea rezultatului

Conținutul de materii în suspensie, plutitoare, determinat prin metoda gravimetrică se exprimă în mg/dm³ și se calculează, funcție de metoda folosită, cu una din formulele de la cap. 3.

6 DETERMINAREA MATERIILOR IN SUSPENSIE, NESEDIMENTABILE

Materiile în suspensie, nesedimentabile, se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula :

$$\text{Materii în suspensie, nesedimentabile} = m_1 - m_2 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care :

m_1 conținutul de materii totale în suspensie, în mg/dm³;
m_2 conținutul de materii în suspensie, plutitoare, în mg/dm³.

7 DETERMINAREA PIERDERII LA CALCINARE A MATERIILOR TOTALE ÎN SUSPENSIE

7.1 **Principiul metodei**

Determinarea pierderii la calcinare se bazează pe îndepărtarea la temperaturi ridicate (600±5°C sau 800±5°C, funcție de natura materiilor în suspensie) a materiilor organice și a substanțelor volatile.

7.2 **Aparatură**

— Cuptor termoreglabil la temperaturi de 600±5°C sau 800±5°C.

— Creuzet sau capsulă de porțelan, calcinate la 600±5°C sau la 800±5°C, răcite în exsicator o jumătate de oră și cîntărite pînă la masă constantă.

7.3 **Modul de lucru**

Hîrtia de filtru cu reziduul uscat (conform punctului 3.2.1.2) se introduce în creuzetul sau în capsula pregătită conform pct. 7.2, se calcinează la 600±5°C sau la 800±5°C timp de 15 min, se răcește în exsicator apoi cenușa rămasă se cîntărește. Operațiile de calcinare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă.

În mod analog, se procedează și în cazul creuzetului sau capsulei cu reziduul uscat, obținut conform punctului 3.3.2.

7.4 **Calcul și exprimarea rezultatului**

Conținutul de pierdere la calcinare a materiilor totale în suspensie se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formulele :

7.4.1 În cazul filtrării prin hîrtie de filtru:

$$\text{Pierdere la calcinare} = \frac{m_3 - m_4}{V} 1\,000 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care :

m_3 masa creuzetului cu reziduul uscat, conform cap. 3, în mg;
m_4 masa creuzetului cu reziduul după calcinare, în mg;
V volumul probei de apă luat pentru analiză, conform pct. 3.2.1.2, în cm³.

7.4.2 În cazul centrifugării:

$$\text{Pierdere la calcinare} = \frac{m_2 - m_4}{V} 1\,000 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care :

m_2 aceeași semnificație ca la pct. 3.3.3, în mg;
m_4 masa creuzetului cu reziduu după calcinare, în mg;
V volumul probei de apă luat pentru analiză (conform pct. 3.3.2), în cm³.

8 DETERMINAREA REZIDUULUI LA CALCINARE A MATERIILOR TOTALE ÎN SUSPENSIE

8.1 **Principiul metodei**

Se cîntărește cenușa rămasă după calcinarea probei la temperatura de 600±5°C sau 800±5°C.

8.2 **Modul de lucru**

Conform pct. 7.3

8.3 Calcul și exprimarea rezultatului

Reziduul la calcinare a materiilor totale în suspensie se exprimă în mg/dm^3 și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu la calcinare} = \frac{m_4 - m}{V} \quad 1\,000 \quad (\text{mg/dm}^3)$$

în care:

m_4 masa creuzetului cu reziduul calcinat, în mg;

m masa creuzetului calcinat, în mg;

V volumul probei de apă luat pentru analiză, la pct. 7.3, în cm^3.

9 MENȚIUNI ÎN BULETINUL DE ANALIZĂ

În buletinul de analiză se vor menționa următoarele:

— date pentru identificarea apei de analizat;

— metoda de analiză utilizată;

— rezultatul obținut;

— alte mențiuni, dacă este cazul;

— STAS 6953-81.

- Elaborat de: **CONSILIUL NAȚIONAL AL APELOR**
Institutul de cercetări și proiectări pentru gospodărirea apelor — București
Responsabilul proiectului: chim. **Claudia Ștefănescu**
Redactat final: **Institutul român de standardizare**
Serviciul mine, petrol, chimie, industrie ușoară și agroalimentară
Dr. chimist **Ion Ilie Dragotă**

Colaboratori:
-- Institutul de cercetări, și proiectări pentru epurar apelor reziduale -- București
— Institutul de construcții — București — Facultatea hidrotehnică
-- Direcția apelor Mureș — Banat — Tg. Mureș
-- Direcția apelor Ialomița — Buzău
- Direcția apelor Crișuri — Oradea
-- Oficiul de gospodărire a apelor — Cluj Napoca
— Oficiul de gospodărire a apelor -- Argeș
-- Oficiul de gospodărire a apelor — Bacău
-- Oficiul de gospodărire a apelor — Gorj
— Oficiul de gospodărire a apelor — Dimbovița
— Oficiul de gospodărire a apelor — Ilfov

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

Editura Tehnică Bucureşti 1982 ... Ediția 1 ... 20 01 1982 ... 1 ... Informatia ...

SM STAS 8601:2007

S T A N D A R D M O L D O V E A N

APE DE SUPRAFAȚĂ ŞI APE UZATE

Determinarea sulfaților

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chişinău
16. 02 08

CSM 13.060.25

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM STAS 8601:2007
Mai 2007

APE DE SUPRAFAŢĂ ŞI APE UZATE
Determinarea sulfaţilor

IDT STAS 8601-70

Surface waters and waste waters. Sulphate determination

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Ape de suprafaţă, ape uzate, determinarea sulfaţilor, metodă gravimetrică, metodă complexometrică, probe de apă, substanţe interferente

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului standard în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român STAS 8601-70 „Ape de suprafață şi ape uzate. Determinarea sulfaților". Drepturile de autor aparţin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Воды поверхностные и воды сточные. Определение сульфатов

EDITIE OFICIALA

OFICIUL DE STAT PENTRU STANDARDIZARE

APE DE SUPRAFAŢĂ ŞI APE UZATE

Determinarea sulfaţilor

STAS 8601-70

Construcţii, lucrări hidraulice, căi de comunicaţii şi instalaţii

G 01 R32

SURFACE AND WASTE WATERS
Sulphate determination

EAUX DE SURFACE ET EAUX USÉES
Dosage des sulfates

ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОТРАБОТАННЫЕ
Определение сульфатов

Nerespectarea Standardelor de Stat este urmărită conform legii.

Reproducerea interzisă

1. GENERALITĂŢI

1.1. Prezentul standard se referă la metodele de determinare a conţinutului de sulfaţi (SO_4^{2-}) în apele de suprafaţă şi în apele uzate.

1.2. Metodele de determinare sînt:

— metoda gravimetrică, aplicabilă la ape cu un conţinut de ioni sulfat (SO_4^{2-}) de la 40 mg/dm³ pînă la 500 mg/dm³; eroarea metodei este de maximum 2 %;

— metoda complexometrică, aplicabilă la ape cu un conţinut de ioni sulfat (SO_4^{2-}) de la 25 mg/dm³ pînă la 500 mg/dm³; eroarea metodei este de maximum 5 %.

1.3. Metodele pot fi folosite în cazul apelor cu un conţinut de ioni sulfat (SO_4^{2-}) mai mare decît 500 mg/dm³, diluînd corespunzător probele de apă. De asemenea ele pot fi folosite în cazul apelor cu un conţinut mai mic decît cel specificat la pct. 1.2, luînd în determinare volume mai mari de probe de apă, care se concentrează prin evaporare.

1.4. În caz de litigiu se foloseşte metoda gravimetrică.

2. LUAREA ŞI PREGĂTIREA PROBELOR DE APĂ

Probele de apă se iau în vase de sticlă sau de material plastic, respectînd prescripţiile în vigoare referitoare la luarea probelor din ape de suprafaţă şi ape uzate.

Determinarea sulfaţilor trebuie efectuată imediat după recoltarea probelor de apă. În cazul cînd aceasta nu este posibil, probele se păstrează la temperatură scăzută. Înainte însă trebuie controlat pH-ul probei şi dacă acesta este alcalin, se adaugă acid clorhidric (1+1) pînă cînd pH-ul scade sub 8. În calcul se va ţine seamă de volumul acidului clorhidric adăugat în probă.

Înaintea efectuării determinării, probele de apă se filtrează prin hîrtie de filtru cu porozitate fină sau se centrifughează.

În cazul cînd interesează conţinutul de sulfaţi insolubili din proba de apă, sulfaţii din suspensii trebuie solubilizaţi prin dezagregare alcalină. Pentru aceasta, hîrtia de filtru cu suspensiile, din proba de apă care a fost filtrată, se introduce într-un creuzet, se usucă şi se calcinează. Se adaugă circa 0,5 g amestec de carbonat de sodiu şi carbonat de potasiu (1+1) şi se continuă calcinarea circa 15 minute. După răcire reziduul din creuzet se dizolvă cu apă distilată şi se aduce la un volum măsurat, după care se determină sulfaţii din suspensii prin una din metodele de la cap. 3 sau 4.

Data aprobării: 31.05.1970

Înlocuieşte:

Data intrării în vigoare: 01.07.1971

3. METODA GRAVIMETRICĂ

3.1. Principiul metodei

Ionii de sulfat (SO_4^{2-}) în mediu de acid clorhidric se precipită ca sulfat de bariu, prin adăugare de clorură de bariu și apoi se determină gravimetric.

3.2. Aparatură

— Coloană pentru schimbător de ioni: tub de sticlă sau de material plastic transparent, cu diametrul de 30 mm și înălțimea de 250 mm, lărgit la partea superioară în formă de pîlnie cu diametrul de 50 mm și prevăzut la partea inferioară cu un robinet; imediat deasupra robinetului tubul are o placă filtrantă de sticlă care eventual poate fi înlocuită cu un tampon de vată de sticlă.

3.3. Reactivi

Reactivii folosiți trebuie să fie de calitate chimic pur (c.p.) sau pentru analiză (p.a.).

Pentru prepararea soluțiilor de reactivi se va folosi apă distilată în aparat complet din sticlă.

— Rășină schimbătoare de ioni: cationit puternic acid forma H, de tip polistiren-divinil-benzen cu grupe sulfonice, sub formă de granule cu diametrul de 0,5...1 mm.

— Acid clorhidric ($d = 1{,}19$), 5% vol. și 1 + 9 vol.

— Soluție tampon amoniacală: 67 g clorură de amoniu se dizolvă în 100 cm³ apă distilată, apoi se adaugă 570 cm³ soluție de amoniac 25% și se dilucază la 1000 cm³, cu apă distilată.

— Negru eriocrom T: într-un mojar se amestecă 1 g negru eriocrom T cu 100 g clorură de sodiu, pînă se obține o pulbere fină de culoare omogenă, care apoi se păstrează într-un borcan de sticlă brună, închis ermetic.

— Sarea disodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic (EDTA), soluție 0,01 n: se cîntărește cu precizie de 0,0002 g o cantitate de 1,8613 g EDTA (uscat în prealabil 2 ore în etuvă la (80 ± 3)°C, apoi răcit în exsicator), se trece cu puțină apă distilată într-un balon cotat de 1000 cm³; soluția obținută se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează prin agitare.

— Acid azotic ($d = 1{,}41$).

— Clorură de bariu, soluție 12%; soluția se filtrează înaintea folosirii.

— Azotat de argint, soluție 10%.

— Metiloranj, soluție 0,1%.

3.4. Îndepărtarea substanțelor interferente

Concentrații de cationi totali mai mari de 250 mg/dm³ sau totalul ionilor de metale grele mai mare de 10 mg/dm³, interferează în determinare.

Silicea în concentrații depășind 25 mg/dm³ interferează în determinare.

3.4.1. Îndepărtarea cationilor.

Proba de apă de analizat se trece printr-o coloană cu schimbător de ioni pentru îndepărtarea cationilor, respectiv și a ionilor de metale grele. Pentru aceasta minimum 500 cm³ probă de apă de analizat, neutralizată la pH 7 este trecută prin coloana cu schimbător de ioni (pregătită ca la pct. 3.4.1.1), cu viteza de circa 60 picături pe minut. Primii 150 cm³ de efluent se aruncă, iar restul se folosesc la determinarea sulfaților.

3.4.1.1. Pregătirea coloanei cu schimbător de ioni.

Schimbătorul de ioni se amestecă cu un volum dublu de apă distilată și se lasă să stea astfel cel puțin 2 ore, pentru umflarea granulelor. După aceea se filtrează prin vată de sticlă introdusă în gîtul unei pîlnii și se spală de mai multe ori cu apă distilată. Schimbătorul de ioni spălat se agită cu apă distilată și se introduce în coloană, apoi se spală cu apă distilată pînă cînd nu mai rămîn bule de aer în coloană.

Stratul de schimbător de ioni trebuie să aibă înălțimea de 150...170 mm, să fie permanent acoperit de lichid și deasupra lui se introduce un dop de vată de sticlă.

Înaintea folosirii, schimbătorul de ioni din coloană trebuie regenerat prin eluare cu circa 500 cm³ acid clorhidric 5% pentru un volum de 100 cm³ schimbător de ioni, apoi se spală cu apă distilată pînă la dispariția ionilor de clor în apele de spălare. Verificarea îndepărtării ionilor de clor se face amestecînd circa 20 cm³ apă de spălare cu 1 cm³ soluție de azotat de argint și 2 picături de acid azotic; după 10 minute nu trebuie să apară opalescență.

Capacitatea de schimb a coloanei cu schimbător de ioni nu trebuie să fie mai mică de 99 % și se verifică încercînd duritatea probei de apă de analizat care a fost trecută prin coloană. Pentru aceasta după ce s-au aruncat primii 150 cm³ de efluent se iau din rest 10 cm³ care se agită cu 0,2 cm³ soluție tampon amoniacală și un vîrf de spatulă de negru eriocrom T. Dacă o picătură de soluție de EDTA 0,01n produce dispariția colorației roșii și apariția unei colorații albastre nete, capacitatea de schimb este corespunzătoare. În caz contrar, schimbătorul de ioni trebuie regenerat din nou ca mai sus.

3.4.2. Îndepărtarea silicei.

Într-o capsulă de platină se evaporă pînă aproape de uscare un volum măsurat din proba de apă de analizat, încălzind pe o baie de apă. Reziduul obținut se umezește cu o cantitate mică de acid clorhidric ($d = 1{,}19$) și se continuă evaporarea la sec.

Se adaugă 2 cm³ apă distilată și 1 cm³ acid clorhidric ($d = 1{,}19$), și se evaporă din nou pînă la sec. După aceea se introduc în capsulă 2 cm³ acid clorhidric ($d = 1{,}19$), se dilucază cu apă distilată fierbinte și soluția se filtrează prin hîrtie de filtru. Hîrtia de filtru cu silicea insolubilizată se spală cu cîteva porțiuni de apă distilată fierbinte. Filtratul și apele de spălare se reunesc și se completează la volumul inițial al probei de apă luat în lucru, apoi se folosește la determinarea sulfaților conform pct. 3.5.

3.5. Modul de lucru

Într-un pahar Berzelius se introduce un volum de 20...250 cm³, corespunzător unui conținut de 10...125 mg (SO_4^{2-}) din proba de apă de analizat recoltată conform cap. 2 sau tratată conform pct. 3.4. În cazul cînd volumul probei de apă este mai mic de 250 cm³, se completează la acest volum cu apă distilată, iar în cazul cînd volumul este mai mare de 250 cm³ proba se concentrează prin evaporare.

Se adaugă 2 picături de soluție de metiloranj și cu picătura acid clorhidric 1 + 9 pînă la colorarea în roșu a soluției, apoi încă un exces de 1...2 cm³.

Soluția se încălzește la fierbere și în timp ce se agită puternic se adaugă cu picătura soluție de clorură de bariu caldă, pînă cînd precipitarea este completă, plus 2 cm³ în exces. Apoi soluția se menține minimum 2 ore pe baia de apă, după care se adaugă cîteva picături din soluția de clorură de bariu pentru a verifica dacă precipitarea a fost completă. După 12 ore, soluția se filtrează cantitativ, prin hîrtie de filtru cu porozitate fină și precipitatul de pe filtru se spală cu apă distilată caldă, pînă la dispariția ionilor de clor în apele de spălare (verificare cu soluție de azotat de argint ca la pct. 3.4.1.1).

Hîrtia de filtru cu precipitatul de sulfat de bariu se introduce într-un creuzet de porțelan, adus în prealabil la masă constantă și se usucă în etuvă. După aceea creuzetul se calcinează cu grijă la început cu flacără slabă, apoi la 800°C timp de o oră. Hîrtia de filtru nu trebuie să ardă cu flacără. Creuzetul cu sulfatul de bariu se răcește în exsicator și se cîntărește cu precizie de 0,0002 g. Calcinarea, răcirea și cîntărirea creuzetului se repetă pînă la masă constantă.

3.6. Calcul

$$\text{Sulfați } (SO_4^{2-}) = \frac{0{,}411\,5 \cdot m}{V} 1000 \quad [\text{mg/dm}^3]$$

în care:

0,411 5	cantitatea de ion sulfat (SO_4^{2-}), în mg, corespunzătoare la 1 mg sulfat de bariu,
m	masa precipitatului de sulfat de bariu calcinat, în mg,
V	volumul probei de apă luat pentru determinare, în cm³.

4. METODA COMPLEXOMETRICĂ

4.1. Principiul metodei

Ionii de sulfat (SO_4^{2-}) se precipită ca sulfat de bariu cu soluție titrată de clorură de bariu. Excesul de ioni de bariu se titrează cu soluție de EDTA în prezența ionilor de magneziu, folosind ca indicator eriocrom T.

4.2. Aparatură

Coloană pentru schimbător de ioni (conform pct. 3.2).

4.3. Reactivi

Reactivii folosiți trebuie să fie de calitate chimic pur (c.p.) sau pentru analiză (p.a.).

Pentru prepararea soluțiilor de reactivi se va folosi apă distilată într-un aparat complet din sticlă.

- Cărbune activ în pulbere, lipsit de calciu, magneziu, și fosfați.
- Acid clorhidric ($d = 1{,}19$), 10% și 5% vol.
- Alcool etilic 96% vol.
- Amoniac, soluție 25%.
- Rășină schimbătoare de ioni (conform pct. 3.3).
- Clorură de magneziu, soluție circa 0,1 n: se dizolvă 10,2 g clorură de magneziu ($MgCl_2.6H_2O$) în apă distilată și apoi se completează cu apă distilată la 1000 cm³, într-un balon cotat.
- Clorură de calciu, soluție 0,02 n: se cîntărește cu precizie de 0,0002 g o cantitate de 1,0009 g carbonat de calciu (uscat în prealabil 2 ore la etuvă la (105±3)°C, apoi răcit în exsicator); se trece cu puțină apă distilată într-un balon cotat de 1000 cm³ și se adaugă cu picătura acid clorhidric 10%, pînă la totala dizolvare a carbonatului și degajarea bioxidului de carbon, evitînd excesul de acid clorhidric; după aceea soluția se aduce la semn cu apă distilată și se agită pentru omogenizare.
- Hidroxid de sodiu, soluție circa 2 n: se cîntăresc 8 g hidroxid de sodiu, se dizolvă în apă distilată și apoi se dilucază la 100 cm³, cu apă distilată.
- Murexid indicator: 1 g murexid se amestecă cu 100 g clorură de sodiu [uscată în etuvă la (105±3)°C] și se mojarează fin; se păstrează într-un flacon de culoare brună, închis ermetic.
- Sarea disodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic (EDTA), soluție 0,02 n: se cîntărește cu precizie de 0,0002 g o cantitate de 3,7226 g EDTA (uscată în prealabil 2 ore în etuvă la (80±3)°C, apoi răcită în exsicator), se trece cu puțină apă distilată într-un balon cotat de 1000 cm³; soluția obținută se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează prin agitare.

  Factorul soluției se verifică astfel: într-un vas Erlenmeyer se introduc 25 cm³ soluție de clorură de calciu 0,02 n; se adaugă 6 cm³ soluție de hidroxid de sodiu circa 2 n, apoi 0,1...0,2 g indicator murexid și se titrează cu soluție de EDTA 0,02 n pînă la virajul culorii de la roz la roz-violet.

$$f = \frac{25}{V}$$

  în care:

  V volumul soluției de EDTA 0,02 n, folosit la titrare, în cm³,
- Soluție tampon amoniacală (preparată ca la pct. 3.3).
- Negru eriocrom T (preparat ca la pct. 3.3).
- Clorură de bariu, soluție 0,02 n: se cîntărește cu precizie de 0,0002 g o cantitate de 2,4428 g clorură de bariu ($BaCl_2.2H_2O$), apoi se trece cu puțină apă distilată într-un balon cotat de 1000 cm³; soluția obținută se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează prin agitare.

  Factorul soluției se determină astfel: într-un vas Erlenmeyer se introduc 25 cm³ soluție de clorură de bariu 0,02 n; se încălzesc la fierbere și după răcire se adaugă 0,2 cm³ soluție de clorură de magneziu 0,1 n, 6 cm³ soluție tampon amoniacală și un vîrf de spatulă de negru eriocrom T, apoi se titrează cu soluție de EDTA 0,02 n pînă la virajul culorii soluției de la roșu la albastru net.

$$f = \frac{V \cdot f_1}{25}$$

  în care:

  V volumul soluției de EDTA 0,02 n, folosit la titrare, în cm³,
  f_1 factorul soluției de EDTA 0,02 n, folosită la titrare.

4.4. Îndepărtarea substanțelor interferente

În determinare interferează: colorația apei, cromații și bicromații în concentrații mai mari de 10 mg (CrO_4^{2-})/dm³ și 10 mg ($Cr_2O_7^{2-}$)/dm³, fosfații în concentrații mai mari de 10 mg (PO_4^{3-})/dm³, precum și cationii: magneziu, calciu, cuprul și aluminiu cînd depășesc 10 mg/dm³, zincul, plumbul, și fierul trivalent cînd sînt în concentrații mai mari de 100 mg/dm³.

Cînd cationii și anionii menționați mai sus sînt prezenți în probă concomitent, interferează în determinare cînd concentrațiile lor depășesc 10 mg/dm³.

4.4.1. Îndepărtarea coloraților probei de apă.

Un volum de probă de apă se agită cu cărbune activ timp de 10...15 minute și apoi se filtrează prin hîrtie de filtru.

4.4.2. Îndepărtarea cromaților și bicromaților.

Un volum exact măsurat din proba de apă se încălzește la fierbere, apoi se aduce la pH = 4 cu acid clorhidric ($d = 1{,}19$) și continuînd fierberea se adaugă alcool etilic, pînă la schimbarea culorii soluției din galben în verde. În acest fel ionii $(CrO_4)^{2-}$ și $(Cr_2O_7)^{2-}$ sînt reduși la Cr^{3+}.

Soluția se neutralizează cu soluție de amoniac (verificare cu hîrtie indicator universal) și apoi se evaporă pentru micșorarea volumului. După răcire, se completează cu apă distilată la volumul inițial al probei de apă luat în lucru și după aceea se trece prin coloana cu schimbător de ioni (ca la pct. 3.4.1) pentru îndepărtarea cationului Cr^{3+}.

4.4.3. Îndepărtarea fosfaților.

Fosfații prezenți în probă conduc la erori pozitive mari. Pentru îndepărtarea acestei interferențe se dilucază în prealabil corespunzător proba, astfel ca să scadă concentrația fosfaților sub 10 mg/dm³.

4.4.4. Îndepărtarea cationilor.

Un volum de minimum 500 cm³ probă de apă de analizat, neutralizată la pH = 7 este trecut printr-o coloană cu schimbător de ioni (ca la pct. 3.4.1).

4.5. Modul de lucru

Într-un vas Erlenmeyer de 500 cm³ se introduce un volum de 10...100 cm³, corespunzător unui conținut de 2,5...50 mg (SO_4^{2-}), din proba de apă de analizat recoltată conform cap. 2 sau tratată conform pct. 4.4.

În cazul cînd volumul probei de apă este mai mic de 100 cm³ se completează la acest volum cu apă distilată și în cazul cînd volumul este mai mare de 100 cm³, proba se concentrează prin evaporare.

Proba de apă se încălzește la fierbere, se adaugă 25 cm³ soluție de clorură de bariu (exact măsurați) și se fierbe 1 minut. După răcire se adaugă 0,2 cm³ soluție de clorură de magneziu, 6 cm³ soluție tampon amoniacală și un vîrf de spatulă de negru eriocrom T. Soluția se titrează cu soluție EDTA 0,02 n pînă la virarea culorii de la roșu la albastru net.

4.6. Calcul

$$\text{Sulfați } (SO_4^{2-}) = \frac{0{,}960\ 64\ (V_1 f_1 - V_2 f_2)}{V}\ 1000 \quad [\text{mg/dm}^3]$$

în care:

0,960 64	cantitatea de sulfați (SO_4^{2-}), în mg, corespunzătoare la 1 cm³ soluție EDTA 0,02 n,
V_1	volumul soluției de clorură de bariu 0,02 n, introdus în proba de apă, în cm³,
f_1	factorul soluției de clorură de bariu 0,02 n, introdusă în proba de apă,
V_2	volumul soluției de EDTA 0,02 n, folosit la titrarea probei de apă, în cm³,
f_2	factorul soluției de EDTA 0,02 n, folosită la titrarea probei de apă,
V	volumul probei de apă luat în determinare, în cm³.

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Bulctinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

Рабочий экземпляр

SM STAS 8619/3:2002

STANDARD MOLDOVEAN

УЧТЕНО 3.13. № 193 2003

pH-metrie

DETERMINAREA ELECTROMETRICĂ A pH-ULUI SOLUȚIILOR APOASE

Ediție oficială

Departamentul "Moldova-Standard"
Chișinău

13 05 03

CSM 71.040.10

DEPARTAMENTUL "MOLDOVA-STANDARD"

STANDARD MOLDOVEAN SM STAS 8619/3:2002

pH-metrie
DETERMINAREA ELECTROMETRICĂ A pH-ULUI SOLUȚIILOR APOASE

IDT STAS 8619/3-90

pH-measurement
ELECTROMETRIC DETERMINATION OF AQUEOUS SOLUTIONS pH

REPRODUCERE INTERZISĂ

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Departamentului "Moldova-Standard" nr. 1218-ST din 05.12.2002 cu aplicare din 01.04.2003

DESCRIPTORI | Metodă electrometrică, soluție apoasă, soluție tampon etalon, electrod de măsurare, electrod de referință

Departamentul "Moldova-Standard", str. E. Coca nr.28, MD-2064, Chișinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax: 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2002

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații și prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Departamentului "Moldova-Standard".

PREAMBUL NAȚIONAL

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român STAS 8619/3-90.

Pentru standardul român la care se face referire există următorul standard moldovean corespunzător:

STAS 8619/1-90 PH-metrie. Scara de pH a soluțiilor apoase	NEQ	GOST 8.134-98 Sistemul de stat pentru asigurarea uniformităților asigurărilor. Scara de pH a soluțiilor apoase

În prezentul standard:

– capitolul 3, enumerarea patru, indicativul standardului "STAS 8619/1-90" trebuie citit "GOST 8.134-98";

– punctul 4.2, alineatul doi, indicativul standardului "STAS 8619/1-90" trebuie citit "GOST 8.134-98";

– capitolul 5, enumerarea cinci, indicativul standardului "STAS 8619/3-90" trebuie citit "SM STAS 8619/3:2002".

Titlul prezentului standard în limba rusă:
pH-метрия. Электрометрическое определение pH водных растворов

CZU 543.257.1

ROMÂNIA

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE

STANDARD DE STAT
EDIȚIE OFICIALĂ

STAS 8619/3-90

Înlocuiește I STAS 8619/3-81

Clasificarea alfanumerică U 43

pH—METRIE

Determinarea electrometrică a pH-ului soluțiilor apoase

pH- -METERY Electrometric determination of aqueous solutions pH	pH-METRIE Détermination électrometrique du pH des solutions aqueuses	pH-метрия Электрометрическое определение pH водных растворов

Nerespectarea Standardelor de Stat este urmărită conform legii. Reproducerea interzisă

1 GENERALITĂȚI

1.1 **Obiect și domeniu de aplicare**

Prezentul standard stabilește metoda electrometrică de determinare a pH-ului soluțiilor apoase în intervalul 0...14 pH, la temperaturi în intervalul 0...95°C, cu pH-metre având electrozi de pH din sticlă.

1.2 **Noțiuni generale**

1.2.1 pH-ul unei soluții apoase este egal cu logaritmul zecimal cu semn schimbat al activității ionilor de hidrogen (a_{H^+}) din soluție:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

1.2.2 Mărimea pH-ului, în cazul determinării electrometrice, se exprimă prin relația:

$$pH = pH_e + \frac{(E - E_e)F}{2{,}30295\,RT} = pH_e + \frac{1}{k}(E - E_e)$$

în care

pH_e pH-ul soluției tampon etalon folosită la reglarea pH-metrelor;

E tensiunea electromotoare a celulei de măsurare constituită dintr-un electrod de măsurare din sticlă și un electrod de referință, imersați în soluția a cărei valoare de pH se determină, în milivolți;

E_e tensiunea electromotoare a celulei de măsurare constituită dintr-un electrod de măsurare din sticlă și un electrod de referință, imersați în soluția tampon etalon de pH, în milivolți;

F constanta Faraday ($F = 9{,}648456 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$);

R constanta gazelor ideale ($R = 8{,}31451\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$);

T temtemperatura absolută, în kelvini;

k factorul Nernst (panta teoretică sau raportul mV/pH) reprezintă echivalentul în milivolți al unei unități de pH și este dat de relația:

$$k = \frac{2{,}30295\ RT}{F} \qquad [mV/pH]$$

în care R, T și F au semnificațiile de mai sus.

Elaborat de:
INSPECTORATUL GENERAL DE STAT PENTRU CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR – Institutul Național de Metrologie

Aprobat de:
INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE
Bd. Ilie Pintilie nr. 5 BUCUREȘTI
Telex 11312 I.R.S.R

Data intrării în vigoare:
1990-08-01

La folosirea unei celule de măsurare cu electrod de hidrogen, k are în intervalul de temperatură 0...95 °C, valorile din tabelul 1.

Tabelul 1

Temperatura °C	k mV/pH	Temperatura °C	k mV/pH
0	54,197	45	63,126
5	53,189	50	64,118
10	56,181	55	65,110
15	57,173	60	66,102
20	58,165	70	68,086
25	59,157	80	70,070
30	60,149	90	72,054
35	61,141	95	73,046
40	62,133	—	—

1.2.3 Standarde conexe

STAS 737/13-82 Sistemul Internațional de Unități (SI). Unități ale mărimilor caracteristice chimiei fizice și fizicii moleculare

STAS 2810-89 Mijloace de măsurare. Terminologie

STAS 2872/1-86 Prelucrarea rezultatelor măsurărilor. Terminologie și reguli generale pentru prezentarea rezultatelor

STAS 8619/2-90 pH-metrie. Soluții tampon de pH

STAS 11071/16-79 Transmiterea unităților de măsură. Schema de transmitere a unității de pH a soluțiilor apoase

STAS 10093/2-85 Metrologie. Mărimi și unități de măsură. Terminologie

2 PRINCIPIUL METODEI

Se determină diferența de potențial creată între electrodul de măsurare și electrodul de referință imersați în soluția căreia i se determină pH-ul.

3 APARATURA ȘI MATERIALE

Electrozii pentru pH-metrie se clasifică:

— electrozi de măsurare, din sticlă, sensibili la ionii de hidrogen;

— electrozi de referință (calomel, argint-clorură de argint sau taliu-diclorură de taliu);

— electrozi combinați (argint-clorură de argint).

OBSERVAȚIE — Intervalele de temperatură în care se recomandă folosirea electrozilor de referință sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Tipul electrodului	Interval de temperatură °C
Calomel	10...50
Argint-clorură de argint	10...80
Taliu-diclorură de taliu	10...100

— Soluţii tampon etalon de pH, pentru etalonarea pH-metrelor, în intervalul de temperatură 0...95 °C, conform STAS 8619/1-79.

— Termometru cu mercur pentru intervalul de măsurare a temperaturii între 0 şi 100°C cu diviziunea maximă de 0,5 °C.

— Vas de sticlă sau material plastic cu capacitatea de 50...100 cm^3.

— Clorură de potasiu, soluţie saturată;

— Apă distilată sau demineralizată, în text apă;

— Hîrtie de filtru.

4 MOD DE LUCRU

4.1 Operaţii pregătitoare

Înainte de măsurarea pH-ului soluţiei de analizat trebuie ca electrozii de pH să fie activaţi conform instrucţiunilor de utilizare a lor, după care se spală atît ei cît şi vasul pentru soluţii, cu apă.

OBSERVAŢIE — Dacă nu există astfel de instrucţiuni, cu cel puţin 48 h înainte de efectuarea unui şir de măsurări, electrodul de sticlă se imersează cu partea activă în apă distilată, iar electrodul de referinţă se imersează în soluţie saturată de clorură de potasiu.

4.2 Reglarea pH-metrelor

Operaţia de reglare se efectuează înaintea unei serii de determinare a pH-ului, utilizînd soluţii tampon etalon de pH al căror pH trebuie să aibă valori cît mai apropiate de valoarea pH-ului soluţiilor care se analizează, în două subintervale de valori: 0...7 pH şi 7...14 pH după cum urmează:

— se pune în funcţiune pH-metrul conform instrucţiunilor de utilizare;

— se conectează electrozii de pH, cel de sticlă şi cel de referinţă, sau cel combinat, după caz;

— se clătesc electrozii de pH şi vasul pentru soluţii cu soluţia tampon etalon avînd valoarea pH apropiată de valoarea soluţiei din electrodul de sticlă (de regulă 6,88 pH);

— se umple vasul cu aceeaşi soluţie tampon etalon bine omogenizată;

— se imersează electrozii de pH în această soluţie;

— se reglează indicaţia pH-metrului pe valoarea pH a soluţiei tampon etalon;

— se scot electrozii de pH din soluţie şi se clătesc cu apă;

— se tamponează cu hîrtie de filtru;

— se goleşte vasul pentru soluţie şi se clăteşte cu apă;

— se clătesc electrozii de pH şi vasul, cu soluţia tampon etalon avînd valoarea pH-ului egală cu 1,68, sau 4,00 sau 9,22;

— se umple vasul cu soluţia tampon;

— se imersează electrozii de pH în soluţie şi se reglează indicaţia pH-metrului pe valoarea pH a soluţiei;

— se verifică corectitudinea operaţiei de reglare fără a se acţiona asupra potenţiometrelor pH-metrului, folosind succesiv aceleaşi soluţii tampon etalon de pH utilizate la reglare.

OBSERVAŢIE — Temperatura soluţiilor tampon etalon de pH nu trebuie să difere de temperatura soluţiilor al căror pH se determină cu mai mult de ±2°C.

Cînd determinarea se execută la altă temperatură decît 20°C, se fac corecţii de temperatură conform STAS 8619/1-90.

4.3 Determinarea pH-ului unei soluții apoase se efectuează astfel:

— se spală electrozii de pH și vasul pentru soluții, cu apă distilată, după care se tamponează cu hîrtie de filtru pentru îndepărtarea picăturilor de apă;

— se clătesc electrozii de pH și vasul cu soluția al cărei pH se determină;

— se umple vasul cu această soluție;

— se imersează electrozii de pH în soluție;

— se așteaptă minimum 3 min pînă la stabilizarea indicației cu care se efectuează măsurarea și se citește valoarea pH-ului indicată de acesta;

— se fac mai multe măsurători succesive (minimum trei măsurări) pînă cînd diferența dintre valorile extreme nu diferă cu mai mult decît precizia pH-metrului.

5 MENȚIUNI ÎN BULETINUL DE ANALIZĂ

În buletinul de analiză se menționează:

— seria și precizia pH-metrului utilizat;

— temperatura la care s-au efectuat măsurările;

— valorile individuale și media aritmetică a acestora;

— data măsurărilor;

— STAS 8619/3-90.

Responsabilul proiectului:
IGSCCP — Institutul Național de Metrologie
ing. Ecaterina Stoian

Redactat final: Institutul Român de Standardizare
Ing. Iosif-Alexandru Pop

Colaboratori:
— Institutul de Chimie Cluj-Napoca
— Intreprinderea de Medicamente București
— Intreprinderea de Aparate de Măsură și Control — Otopeni
— Institutul de Cercetări Chimice București

Standardul a fost elaborat inițial în anul 1970 și revizuit în anul 1981.

Editura Tehnică, București 1990 Tipărit la 14.11.1990 Ediția I — 3730 + 27 ex. I.P. Universul c. 8173

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Departamentului "Moldova-Standard".

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr. / an	Punctele modificate

SM STAS 8663:2007

STANDARD MOLDOVEAN

APE DE SUPRAFAȚĂ ŞI APE UZATE

Determinarea clorurilor

Ediție oficială

MOLDOVA-STANDARD
Chişinău

16.02 08

CSM 13.060.25

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM STAS 8663:2007
Mai 2007

APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI APE UZATE
Determinarea clorurilor

IDT STAS 8663-70

Surface waters and waste waters. Chloride determination

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Ape de suprafață, ape uzate, luarea şi pregătirea probelor, determinarea clorurilor, metodă mercurimetrică, metodă argentometrică, reactiv, substanțe interferente

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român STAS 8663-70 „Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea clorurilor". Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Воды поверхностные и воды сточные. Определение хлоридов

INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE

APE DE SUPRAFAȚĂ ȘI APE UZATE

Determinarea clorurilor

STAS 8663-70

Construcții, lucrări hidraulice, căi de comunicații și instalații

G 61 R32

SURFACE AND WASTE WATERS
Chloride determination

EAUX DE SURFACE ET EAUX USÉES
Dosage des chlorures

ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОТРАБОТАННЫЕ
Определение хлоридов

Nerespectarea Standardelor de Stat este urmărită conform legii.

1. GENERALITĂȚI

1.1. Prezentul standard se referă la metodele volumetrice de determinare a conținutului de cloruri în apele de suprafață și în apele uzate.

1.2. Metodele volumetrice descrise sînt următoarele:

- metoda mercurimetrică, aplicabilă la ape slab impurificate și relativ libere de metale grele; eroarea metodei este de maximum 1 mg Cl^-/dm^3;
- metoda argentometrică, aplicabilă la ape cu o mai mare mineralizare și impurificare; eroarea metodei este de maximum 3 mg Cl^-/dm^3.

1.3. Metodele sînt aplicabile la ape cu concentrații de cloruri de 5...200 mg Cl^-/dm^3. Prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă se pot determina și concentrații de cloruri mai mari de 200 mg Cl^-/dm^3.

2. LUAREA ȘI PREGĂTIREA PROBELOR DE APĂ

Probele de apă se iau în vase de sticlă sau de material plastic, respectînd prescripțiile în vigoare referitoare la luarea probelor de ape de suprafață și ape uzate.

Înaintea efectuării determinării, probele de apă se filtrează prin hîrtie de filtru, spălată în prealabil cu apă bidistilată.

3. METODA MERCURIMETRICĂ

3.1. Principiul metodei

Clorurile în soluție acidulată sînt titrate cu azotat mercuric în prezența indicatorului mixt difenilcarbazonă-albastru de bromfenol. Punctul final al titrării este dat de formarea complexului mercur-difenilcarbazonă de culoare albastră-violetă.

3.2. Reactivi

Reactivii folosiți trebuie să fie de calitate chimic pur (c.p.) sau de calitate echivalentă.

Pentru prepararea soluțiilor de reactivi și diluarea probelor se va folosi apă bidistilată în aparat complet din sticlă.

- Cărbune activ în pulbere, lipsit de cloruri.
- Apă oxigenată, soluție 30%.
- Fenolftaleină, soluție alcoolică 1%.
- Hidroxid de sodiu, soluție 0,2 n.
- Hidrochinonă soluție 1%; soluția se prepară imediat înainte de a fi folosită.

Data aprobării:	*Înlocuiește:*	Data intrării în vigoare:
31.07.1970		01.07.1971

— Indicator mixt soluție: 0,5 g difenilcarbazonă și 0,5 g albastru de bromfenol se dizolvă în circa 75 cm³ alcool etilic 96% și se diluează la 100 cm³ cu alcool etilic 96%; soluția se păstrează în sticlă brună și este stabilă timp de 3 luni.

— Acid azotic 0,2 n.

— Azotat mercuric, soluție 0,0282 n: se dizolvă 4,8400 g azotat mercuric [$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$] în 25 cm³ apă bidistilată acidulată cu 0,25 cm³ acid azotic ($d = 1{,}41$), și apoi se diluează la 1000 cm³ cu apă bidistilată, într-un balon cotat. Soluția se păstrează în sticlă brună. Se filtrează dacă este necesar și factorul soluției se determină față de soluția de clorură de sodiu 0,0282 n prin procedeul de la pct. 3.4.

— Clorură de sodiu, soluție 0,0282 n: cîteva grame de clorură de sodiu se mojarează și apoi se usucă 2 ore la circa 105°C; 1,6481 g ± 0,0002 g clorură de sodiu uscată se dizolvă și apoi se aduce la 1000 cm³ cu apă bidistilată, într-un balon cotat. 1 cm³ soluție de clorură de sodiu 0,0282 n conține 1 mg Cl^-.

3.3. Îndepărtarea substanțelor interferente

Bromurile, iodurile, colorația probei, ionii de sulfiți, sulfuri, tiosulfați, fier trivalent precum și concentrații mai mari de 50 mg/dm³ ioni de cupru și de 100 mg/dm³ ioni de zinc, nichel, plumb, fier bivalent și cromat, interferează în determinare.

3.3.1. Bromurile și iodurile se titrează împreună cu clorurile, însă fiind foarte rar prezente în ape și în concentrații mici, se include conținutul lor în acel al clorurilor.

3.3.2. Îndepărtarea colorației probei se face astfel: 100 cm³ probă de apă se agită cu circa 0,5 g cărbune activ, timp de circa 15 minute. După decolorare, proba se filtrează prin hîrtie de filtru, spălînd cu un volum mic de apă bidistilată.

Filtratul împreună cu apele de spălare se folosesc la determinarea de la pct. 3.4.

3.3.3. Îndepărtarea sulfiților, sulfurilor și tiosulfaților: la 100 cm³ probă de apă se adaugă 2 sau 3 picături de soluție de fenolftaleină și se alcalinizează cu soluție de hidroxid de sodiu. După aceea, se adaugă 1 cm³ soluție de apă oxigenată și se agită timp de circa 15 minute.

3.3.4. Îndepărtarea fierului trivalent și a cromaților se face adăugînd cîte 1 cm³ soluție de hidrochinonă pentru fiecare mg de ioni de fier trivalent sau de cromat prezenți în proba de apă.

3.4. Modul de lucru

Într-un vas Erlenmeyer de 250 cm³ se introduc 100 cm³ din proba de apă de analizat pregătită ca la cap. 2, din proba tratată ca la pct. 3.3.4 sau întregul volum al probei tratate ca la pct. 3.3.2 sau pct. 3.3.3.

Se adaugă 0,3 cm³ soluție de indicator mixt și se agită. Dacă apare o colorație albastră-violetă sau roșie, se adaugă cu picătura acid azotic pînă cînd culoarea se schimbă în galben și apoi încă un exces de 1 cm³ acid azotic.

Dacă după adăugarea soluției de indicator mixt apare o colorație galbenă sau portocalie, se adaugă cu picătura soluție de hidroxid de sodiu pînă cînd culoarea se schimbă în albastru-violet; apoi se adaugă cu picătura acid azotic pînă la colorație galbenă și după aceea încă un exces de 1 cm³ acid azotic.

Prin această corectare se aduce pH-ul probei de apă la 3,0...3,5. Nu trebuie folosit pentru aceasta pH-metru electrometric deoarece electrodul de referință de calomel poate produce erori datorită contaminării probei cu cloruri.

După corectarea pH-ului, proba se titrează cu soluție de azotat mercuric pînă la virajul culorii indicatorului de la galben la albastru-violet.

În paralel se efectuează o probă martor, folosind aceleași cantități de reactivi ca la probă însă cu apă bidistilată în locul apei de analizat.

În cazul cînd proba titrată are un conținut de cloruri mai mare de 20 mg Cl^-, se repetă determinarea de mai sus sau tratarea probei (ca la pct. 3.3.4) luînd în lucru un volum mai mic de probă de apă care se diluează corespunzător cu apă bidistilată.

3.5. Calcul

$$\text{Cloruri } (Cl^-) = \frac{35{,}453 \cdot n \cdot (V - V_1) \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4} \cdot 1000 \qquad [mg/dm^3]$$

în care:

35,453 cantitatea de cloruri (Cl^-), în mg, corespunzătoare la 1 cm³ soluție de azotat mercuric n,

n normalitatea soluției de azotat mercuric folosită [illegible]

V volumul soluției de azotat mercuric folosit la titrarea probei de apă, în cm³,

V_1 volumul soluției de azotat mercuric folosit la titrarea probei martor, în cm³,

V_2 volumul inițial al probei de apă luat pentru determinare, în cm³,

V_3 volumul probei de apă eventual diluată (ca la pct. 3.4) sau tratată (ca la pct. 3.3.4), în cm³,

V_4 volumul părții alicote din proba de apă eventual diluată (ca la pct. 3.4) sau tratată (ca la pct. 3.3.4), în cm³.

Deoarece 1 cm³ soluție de azotat mercuric 0,0282 n corespunde la 1 mg Cl^- în cazul cînd factorul soluției este 1, formula de calcul este următoarea:

$$\text{Cloruri } (Cl^-) = \frac{(V - V_1) \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4} \cdot 1000 \qquad [mg/dm^3]$$

4. METODA ARGENTOMETRICĂ

4.1. Principiul metodei

Clorurile în soluție adusă la pH = 8,3 sînt precipitate prin titrare cu soluție de azotat de argint în prezența cromatului de potasiu ca indicator. Punctul final al titrării este dat de apariția precipitatului galben-cărămiziu de cromat de argint.

4.2. Reactivi

Reactivii folosiți trebuie să fie de calitate chimie pur (c.p.) sau de calitate echivalentă.

Pentru prepararea soluțiilor de reactivi și diluarea probelor, se va folosi apă bidistilată în aparat complet din sticlă.

- Fenolftaleină, soluție alcoolică 1%.
- Acid sulfuric 0,2 n.
- Hidroxid de sodiu, soluție 0,2 n.
- Cromat de potasiu: 50 g cromat de potasiu se dizolvă în puțină apă bidistilată și apoi se adaugă soluție de azotat de argint pînă la formarea unui precipitat roșu, slab. Soluția se lasă să se decanteze timp de 12 ore și apoi se filtrează. Filtratul se diluează la 1000 cm³ cu apă bidistilată.
- Azotat de argint, soluție 0,0282 n: se cîntăresc 4,7905 g ± 0,0002 g azotat de argint, în prealabil mojarat și uscat la 40°C și se dizolvă în apă bidistilată; soluția obținută se diluează cu apă bidistilată la 1000 cm³, într-un balon cotat. Factorul soluției se determină față de soluție de clorură de sodiu 0,0282 n prin procedeul de la pct. 4.1. Soluția se păstrează într-o sticlă brună cu dop rodat.
- Clorură de sodiu, soluție 0,0282 n: preparată ca la pct. 3.2.

4.3. Îndepărtarea substanțelor interferente

Bromurile, iodurile, coloranția probei, ionii de sulfiți, sulfuri, tiosulfați, precum și concentrații mai mari de 25 mg/dm³ de ortofosfați, de 250 mg/dm³ de polifosfați și de 10 mg/dm³ de ioni de fier trivalent, interferează în determinare.

4.3.1. Bromurile și iodurile se titrează împreună cu clorurile, însă fiind foarte rar prezente în ape și în concentrații mici, se include conținutul lor în acel al clorurilor.

4.3.2. Îndepărtarea colorației probei se face ca la pct. 3.3.2.

4.3.3. Îndepărtarea sulfiților, sulfurilor și tiosulfaților se face ca la pct. 3.3.3.

4.3.4. În cazul prezenței în probă a ortofosfaților, polifosfaților și fierului trivalent în concentrații ce depășesc valorile de mai sus, se folosește metoda mercurimetrică pentru determinarea clorurilor.

4.4. Modul de lucru

Într-un vas Erlenmeyer de 250 cm³ se introduc 100 cm³ din proba de analizat pregătită ca la cap. 2 sau proba tratată ca la pct. 4.3.2 sau 4.3.3.

Se adaugă 2 sau 3 picături de soluție de fenolftaleină și se aduce la punctul de viraj al indicatorului cu acid sulfuric sau cu soluție de hidroxid de sodiu. După aceea se

adaugă 1 cm³ soluție de cromat de potasiu și agitînd continuu se titrează cu soluție de azotat de argint pînă la apariția culorii galbene-cărămizii.

În paralel, se efectuează o probă martor, folosind aceleași cantități de reactivi ca la probă, însă cu apă bidistilată în locul apei de analizat.

În cazul cînd proba titrată are un conținut de cloruri mai mare de 20 mg Cl^- se repetă determinarea de mai sus luînd în lucru un volum mai mic de probă de apă, care se diluează corespunzător cu apă bidistilată.

4.5. Calcul

$$\text{Cloruri } (Cl^-) = \frac{35{,}453\ n\ (V - V_1) \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4} \cdot 1000 \qquad [mg/dm^3]$$

în care:

35,453 — cantitatea de cloruri (Cl^-) în mg, corespunzătoare la 1 cm³ soluție de azotat de argint n,

n — normalitatea soluției de azotat de argint folosită la titrare,

V — volumul soluției de azotat de argint folosit la titrarea probei de apă, în cm³,

V_1 — volumul soluției de azotat de argint folosit la titrarea probei martor, în cm³,

V_2 — volumul inițial al probei de apă luat pentru determinare, în cm³,

V_3 — volumul probei de apă eventual diluată ca la pct. 4.4, în cm³,

V_4 — volumul părții alicote din proba eventual diluată, ca la pct. 4.4, în cm³.

Deoarece 1 cm³ soluție de azotat de argint 0,0282 n corespunde la 1 mg Cl^-, în cazul cînd factorul soluției este 1, formula de calcul este următoarea:

$$\text{Cloruri } (Cl^-) = \frac{(V - V_1) \cdot V_3}{V_2 \cdot V_4} 1000 \qquad [mg/dm^3]$$

ică. București 1971. Tipărit la 22.07.1971 Ediția I — 2700 [-140 ex. I. P. Tiparul. c. 2023

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Naţional e Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ıltimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării :tc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Naţional de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII
CENTRUL DE MEDICINĂ PREVENTIVĂ
EXEMPLAR DE CONTROL

CSM 13,060.25.
R-33

SM STAS 9187:2007

S T A N D A R D M O L D O V E A N

APE DE SUPRAFAȚĂ, APE SUBTERANE ŞI APE UZATE

Determinarea reziduului

Ediție oficială

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII
CENTRUL DE MEDICINĂ PREVENTIVĂ
EXEMPLAR ÎNREGISTRAT
NR. 51-2007

MOLDOVA-STANDARD
Chişinău

11 05 07

CSM 13.060.25

MOLDOVA-STANDARD
STANDARD MOLDOVEAN

SM STAS 9187:2007
Mai 2007

APE DE SUPRAFAȚĂ, APE SUBTERANE ȘI APE UZATE
Determinarea reziduului

IDT STAS 9187-84

Surface, underground and waste waters.
Residuum determination

REPRODUCEREA INTERZISĂ

APROBARE | Aprobat prin hotărîrea Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova nr. 2064-ST din 27.02.2007

DESCRIPTORI | Ape de suprafață, ape subterane, ape uzate, recoltarea, păstrarea şi pregătirea probelor de apă, determinarea reziduului

SERVICIUL STANDARDIZARE ŞI METROLOGIE AL REPUBLICII MOLDOVA
(MOLDOVA-STANDARD)
str. E. Coca nr. 28, MD-2064, Chişinău, Republica Moldova, tel. 74 85 88, fax. 75 05 81

© MOLDOVA-STANDARD, 2007

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a prezentului standard în orice publicații şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al Serviciului Standardizare şi Metrologie al Republicii Moldova.

Preambul național

Prezentul standard reprezintă adoptarea standardului român STAS 9187-84 „Ape de suprafață, ape subterane și ape uzate. Determinarea reziduului", împreună cu nota națională.

Drepturile de autor aparțin ASRO.

Titlul prezentului standard în limba rusă:
Воды поверхностные, воды подземные и воды сточные. Определение остатка

Notă națională

N1 Capitolul 11. Indicativul „STAS 9187-84” trebuie citit „SM STAS 9187:2007”.

de

CZU 628.2(

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE

STANDARD DE STAT
EDIȚIE OFICIALĂ

STAS 9187-84

Înlocuiește :
STAS 9187-73

Clasificarea alfanumerică
R 33

APE DE SUPRAFAȚĂ, APE SUBTERANE ȘI APE UZATE

Determinarea reziduului

SURFACE, UNDERGROUND AND WASTE WATERS
Residuum determination

EAUX DE SURFACE, EAUX DE FOND ET EAUX RESIDUELLES
Détermination du résidu

ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫЕ, ВОДЫ ПОДЗЕМНЫЕ И ВОДЫ СТОЧНЫЕ
Определение остатка

Nerespectarea Standardelor de Stat este urmărită conform legii. Reproducerea interzisă.

1 GENERALITĂȚI

1.1 Obiect

Prezentul standard stabilește metodele de determinare a reziduului care se obține din probe de apă nefiltrată sau filtrată, după evaporare sau și după calcinare și anume :

— reziduul total uscat la 105°C;
— reziduul filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C;
— reziduul total fix la 550°C;
— reziduul filtrabil fix la 550°C;
— reziduul total volatil la 550°C;
— reziduul filtrabil volatil la 550°C.

1.2 Domeniu de aplicare

Standardul se aplică la apele de suprafață, la apele subterane și la apele uzate.

1.3 Definiții

1.3.1 Reziduul total uscat la 105°C reprezintă masa de material care rămîne după evaporarea apei dintr-o probă nefiltrată și uscarea reziduului la 105°C pînă la masa constantă.

1.3.2 Reziduul filtrabil uscat la 105°C reprezintă masă de material care rămîne din proba de apă filtrată, după evaporare și uscare la 105°C pînă la masă constantă.

1.3.3 Reziduul filtrabil uscat la 180°C reprezintă masa de material care rămîne din proba de apă filtrată după evaporare și uscare la 180°C pînă la masă constantă.

1.3.4 Reziduul total fix la 550°C reprezintă masa de material care rămîne după calcinarea la 550°C a reziduului total uscat.

1.3.5 Reziduul filtrabil fix la 550°C reprezintă masa de material care rămîne după calcinarea la 550°C a reziduului filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C.

1.3.6 Reziduul total volatil (pierdere la calcinare) reprezintă diferența dintre reziduul total uscat și reziduul total fix, după calcinarea la 550°C.

1.3.7 Reziduul filtrabil volatil (pierdere la calcinare) reprezintă diferența dintre reziduul filtrabil uscat la 105°C sau 180°C și reziduul filtrabil fix după calcinare la 550°C.

1.4 Indicații generale

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

Precizia metodei este de $\pm$ 10 mg/dm^3.

Aprobat de :
INSTITUTUL ROMÂN DE STANDARDIZARE
Str. Roma nr. 32–34 BUCUREȘTI
Telex 11512 CNST R

Elaborat inițial în 1973
Revizuit în : 1983

Data intrării în vigoare :
1984-06-01

Pag. PREȚUL LEI 2,00

2 RECOLTAREA, PĂSTRAREA ŞI PREGĂTIREA PROBELOR DE APĂ

Probele de apă se recoltează în vase curate de sticlă sau de meaterial plastic, respectînd prescripţiile de recoltare în vigoare referitoare la luarea probelor de apă de suprafaţă, ape subterane şi ape uzate.

Determinarea trebuie efectuată imediat după recoltare iar dacă acest lucru nu este posibil, în maximum şapte zile de la recoltare, proba păstrîndu-se în acest timp la 3 ... 4°C.

Probele de apă nu se conservă prin adăugare de reactivi.

Particulele mari în suspensie sau plutitoare se exclud din probă înainte ca aceasta să fie supusă analizei.

În cazul determinării reziduului total, dacă sînt prezente uleiuri, grăsimi şi alte materiale nedizolvate, acestea trebuie dispersate prin agitare rapidă, înainte de a se lua proba pentru analiză.

3 STABILIREA VOLUMULUI DE PROBĂ ŞI A TEMPERATURII DE USCARE

3.1 Stabilirea volumului de probă

Volumul de probă care se ia în lucru se stabileşte conform tabelului 1. Datele din tabel indică orientativ volumul de probă care se ia în lucru în funcţie de valoarea estimată a reziduului.

Tabelul 1

Reziduul uscat al probei, mg/dm³	Volumul de probă luat în lucru, cm³
10...500	500...1000
Peste 500 pînă la 1000	250...500
Peste 1000 pînă la 5000	50...250
Peste 5000 pînă la 50000	10... 50
Peste 50000	*)

*) Se fac diluţii din care se iau volume de probă astfel încît, reziduul obţinut după uscare să nu depăşească masa de 500 mg în probă.

3.2 Stabilirea temperaturii de uscare

Alegerea temperaturii de uscare se face conform tabelului 2

180°C

Tabelul 2

Natura substanţelor prezente în probă	Temperatura de uscare recomandată, °C
Carbonaţi acizi, săruri de amoniu, sulfuri alcaline, cloruri, azotaţi	105
Sulfaţi, săruri higroscopice şi ape cu pH peste 9,0	180
Ape cu conţinut mineral şi organic scăzut	105 sau 180

OBSERVAŢIE — În cazul probelor de apă care conţin săruri, ce se descompun la temperatura de uscare (105°C sau 180°C) (exemplu carbonaţii acizi), cu degajare de componenţi volatili, valoarea reziduului la filtrare este inferioară sumei anionilor şi cationilor.

4 APARATURĂ ŞI MATERIALE

— Baie de apă sau baie de nisip.

— Cuptor electric reglabil la 550 ± 10°C.

— Creuzet sau capsule din porţelan, de 50 ... 100 cm³.

— Exsicator.

— Etuvă termoreglabilă (105 ± 2°C; 180 ± 2°C).

— Pipete gradate sau cotate de 10...100 cm³.

— Hîrtie de filtru cu porozitate mică.

5 DETERMINAREA REZIDUULUI TOTAL USCAT LA 105°C

5.1 Principiul metodei

Un volum măsurat de apă nefiltrată se evaporă pe baia de apă iar reziduul obținut se usucă la temperatura de 105°C și se cîntărește.

5.2 Mod de lucru

Din proba de apă nefiltrată se măsoară cu pipeta un volum conform tabelului 1 și se trece (eventual în mai multe porțiuni, în timpul evaporării) într-o capsulă (creuzet) în prealabil adusă la masă constantă.

Proba se evaporă pe baia de apă pînă la uscare.

Capsula conținînd reziduul se usucă în etuvă la 105 ± 2°C timp de 1 h după care se trece în exsicator iar după 30 min se cîntărește. Operațiile de uscare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă (diferența dintre două cîntăriri succesive nu trebuie să depășească 0,0005 g)

5.3 Calcul

Reziduul total uscat la 105°C se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu total uscat la 105°C} = \frac{m_1 - m}{V} 1000 \qquad (\text{mg/dm}^3)$$

în care

m_1 masa capsulei cu reziduul total uscat la 105°C al probei nefiltrate, în miligrame;

m masa capsulei goale, în miligrame;

V volumul probei luate în lucru, în centimetri cubi.

6 DETERMINAREA REZIDUULUI FILTRABIL USCAT LA 105°C SAU LA 180°C

6.1 Principiul metodei

Un volum măsurat de apă filtrată se evaporă pe baia de apă iar reziduul se usucă la temperatura de 105°C sau 180°C și se cîntărește.

6.2 Mod de lucru

Proba de apă se filtrează prin hîrtie de filtru cu porozitate mică, într-un pahar conic curat și uscat. Din filtrat se măsoară cu pipeta un volum conform tabelului 1 care se trece (eventual în mai multe porțiuni, în timpul evaporării) într-o capsulă (sau creuzet) adusă în prealabil la masă constantă.

Proba se evaporă pe baia de apă sau de nisip pînă la uscare.

Capsula conținînd reziduul se usucă la etuvă la 105°C sau la 180°C (conform tabelului 2), timp de 1 h, după care se trece în exsicator, iar după 30 min se cîntărește.

Operațiile de uscare, răcire și cîntărire se repetă pînă la masă constantă (diferența dintre două cîntăriri succesive nu trebuie să depășească 0,0005 g).

6.3 Calcul

Reziduul filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu filtrabil uscat la 105°C sau 180°C} = \frac{m_2 - m}{V} 1000 \qquad (\text{mg/dm}^3)$$

în care

m_2 masa capsulei cu reziduul filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C, în miligrame;

m și V aceleași semnificații ca la

7 DETERMINAREA REZIDUULUI TOTAL FIX LA 550°C

7.1 Principiul metodei

Se cîntărește reziduul obținut după calcinarea la 550°C a reziduului total uscat.

7.2 Mod de lucru

Capsula (sau creuzetul) conținînd reziduul total uscat la 105°C se introduce în cuptor unde se menține timp de 1 h la 550°C. Capsula (creuzetul) se scoate din cuptor și se introduce în exsicator unde se menține timp de 1 h, după care se cîntărește.

Calcinarea, răcirea și cîntărirea se repetă pînă la masă constantă (diferența dintre două cîntăriri succesive nu trebuie să depășească 0,0005 g).

7.3 Calcul

Reziduul total fix la 550°C se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu total fix la } 550°C = \frac{m_3 - m}{V} 1000 \qquad (mg/dm^3)$$

în care

m_3 masa capsulei cu reziduul total fix calcinat la 550°C al probei nefiltrate, în miligrame;

m și V aceleași semnificații ca la pct. 5.3.

8 DETERMINAREA REZIDUULUI FILTRABIL FIX LA 550°C

8.1 Principiul metodei

Se cîntărește reziduul obținut după calcinarea la 550°C a reziduului filtrabil uscat la 105°C sau/și la 180°C.

8.2 Mod de lucru

Conform pct. 7.2.

8.3 Calcul

Reziduul filtrabil fix la 550°C se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu filtrabil fix la } 550°C = \frac{m_4 - m}{V} 1000 \qquad (mg/dm^3)$$

în care

m_4 masa capsulei cu reziduul filtrabil fix calcinat la 550°C, în miligrame;

m și V aceleași semnificații ca la pct. 5.3.

9 DETERMINAREA REZIDUULUI TOTAL VOLATIL (PIERDERE LA CALCINARE

Reziduul total volatil se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu total volatil} = \frac{m_1 - m_3}{V} 1000 \qquad (mg/dm^3)$$

în care

m_1 și V aceleași semnificații ca la pct. 5.3;

m_3 aceeași semnificație ca la pct. 7.3.

10 DETERMINAREA REZIDUULUI FILTRABIL VOLATIL (PIER[illegible]E LA CALCINARE)

Reziduul filtrabil volatil se exprimă în miligrame pe decimetru cub și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduu filtrabil volatil} = \frac{m_2 - m_4}{V} 1000 \qquad (\text{mg/dm}^3)$$

în care

m_2 și V aceleași semnificații ca la pct. 6.3;

m_4 aceeași semnificație ca la pct. 8.3.

11 MENȚIUNI ÎN BULETINUL DE ANALIZĂ

Buletinul de analiză trebuie să conțină următoarele specificații:

— proveniența și natura probei;

— intervalul de timp dintre recoltare și începerea determinării;

— pregătirile aplicate probei;

— rezultatele obținute;

— temperatura de uscare a reziduului filtrabil uscat (105°C sau 180°C);

— alte detalii (dacă este necesar);

— STAS 9187-84.

Elementele naţionale ale prezentului standard au fost elaborate de Institutul Național de Standardizare şi Metrologie.

Utilizatorii standardului sînt răspunzători de aplicarea corectă a acestuia.

Este important ca utilizatorii standardelor moldovene să se asigure că sînt în posesia ultimei ediţii şi a tuturor modificărilor.

Informaţiile referitoare la standardele moldovene (data aplicării, modificării, anulării etc.) sînt publicate în "Catalogul documentelor normative de standardizare" şi în "Buletinul de Standardizare" – publicaţii periodice ale Organismului Național de Standardizare.

Modificări după publicare:

Indicativul modificării	Buletinul de Standardizare nr./an	Punctele modificate

Tipărit la 22.05.1984 Ediţia I — 2150+27 ex. I. P. Informaţia c. 6021

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ - ХПК (АРБИТРАЖНЫЙ МЕТОД)

APA.a 02. 02. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМ... ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (ХПК) (АРБИТРАЖНЫЙ МЕТОД)

1.ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод предназначен для оценки загрязнения поверхностных и сточных вод совокупность органических веществ.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Бихромат окисляет при кипячении в сернокислой среде большинство органических веществ и некоторые минеральные вещества, присутствующие в воде. Для повышения полноты окисления органических веществ прибавляют в качестве катализатора сульфат серебра. Для исключения влияния хлоридов прибавляют сульфат ртути (П). Избыток бихромата определяют титрованием.

«Общая окисляемость» представляет собой кислородный эквивалент всех органических и минеральных (кроме хлоридов) веществ, окисляющихся в условиях определения.

«Окисляемость с поправкой» представляет собой кислородный эквивалент окисляющихся органических веществ и является характеристикой их содержания. Эту величину находят вычитанием из величины общей окисляемости кислородных эквивалентов, нитритов, сульфитов,сульфидов, железа (П) и др., присутствующих в пробе.

3.МЕТОДИЧЕСКАЯ И НОРМАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы исследования качества вод,ч.1, т.2, М., 1987, с.697.
2. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод, М.,Химия, 1984, с.74.

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающие влияния хлоридов при концентрации ниже 1 г/л устраняют способом, описанным в ходе определения. Если концентрация хлоридов больше 1 г/л , следует прибавить ртуть (П) в количестве, превышающем в 15 раз содержание хлоридов. Одновременно вводят 5 мл концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути (П).
Мешающие влияния сульфатов можно устранить, прибавив бихромат и небольшое количество серной кислоты к пробе перед определением и оставив смесь на несколько минут в холодном месте.

5.АППАРАТУРА

Колбы круглодонные со шлифами для кипячения (ёмкость 250 мл) с пришлифованным холодильником.
Микробюретка на 5 мл.
Конические колбы на 250 мл.
Мерные пипетки на 5мл, 10 мл.
Мерная колба на 100мл.
Электрическая песчаная баня
Термометр лабораторный t = 170°С ±1°С.
Секундомер.

6.РЕАКТИВЫ

Вихромат калия, 0,0417 мол/л основной раствор. Растворяют 12,258 г $K_2Cr_2O_7$ ч.д.а., высушенного в течение 2ч при 105°С, в дистиллированой воде и разбавляют при 20°С до 1л.

Серная кислота ч.д.а. концентрированная (96%-ная).

Сульфат ртути (П) ч.д.а.

Сульфат серебра ч.д.а. кристаллический.

СольМора (сульфат железа (П) и аммония), 0,25 мол/л раствор. Растворяют 98 г $Fe/NH_4/_2/SO_4/_26H_2O$ ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют до 1л дистиллированной водой. Титр раствора должен устанавливаться для каждой серии определения следующим образом. Разбавляют 25 мл 0.0417 мол/л расьвора бихромата дистиллированной водой приблизительно до 250 мл, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения титруют раствором соли Мора при добавлении двух-трех капель раствора ферроина или пяти капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.

Ферроин, индикатор. Растворяют 1,485 г моногидрата 1,10-фенантролина и 0,695 г $Fe\ SO_4\ 7H_2O$ ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят до 100 мл.

N - *фенилантраниловая кислота*, индикатор. Растворяют 0,25 г реактива в 12 мл 0,1 мол/л раствора едкого натра и разбовляют дистиллированной водой до 250 мл.

7.ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Сильно загрязнённые воды разбавляют так, чтобы расход бихромата составлял не более 50% от приготовленного его количества. Пробы перед разбавлением перемешивают.

20мл пробы или меньший её обьём, доведенный дистиллированной водой до 20мл, помещают в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляют 0,4г сульфата двухвалентной ртути, 0.4г сульфата серебра, 10мл 0,0417 мол/л раствора бихромата и стеклянные шарики или кусок пемзы. Смесь перемешивают и осторожно приливают 30 мл концентрированной серной кислоты. После присоединения обратного холодильнтка смесь равномерно кипятят 2 ч. после охложденя отсоединяют холодильник, прибавляют в колбу 100мл дистиллированной воды и смесь вновь охлаждают. Избыток непрореагировавшего бихромата титрируют титрованным раствором соли Мора до изменения окраски индикатора.

Таким же образом проводят холостой опыт с 20мл дистиллированной воды.

8.РАСЧЁТ

Окисляемость бихроматную (х) в мг 0/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a-b) \times K \times 2000}{V}$$

Где a – количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на холостой опыт, в мл;

b- количество титрованного раствора соли Мора, израсходованного на титрование пробы, в мл;

K - поправка для приведения концентрации раствора соли Мора к точности 0,25 мол/л;

V - количество проб, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	100-200	200-500	500-1000	1000-2000
Округление в мг/л	5	10	20	50

Şeful laboratorului Gh. Copacinschii

Şeful grupei analiza apa L.Borzencova

Şeful sectiei E Sourtie

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

APA. 02. 03. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет определять концентрацию ионов аммония в стоках с предприятий имеющих гальванические цеха, в стоках с животноводческих предприятий, в сточных и ливневых стоках, поверхностных водах. Превышение значения ПДК = 0,5 мг\л в поверхностных водах сказывается на биоцинозе водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Аммиак реагирует в щелочной среде с йодомеркуриатом калия, образуя осадок желто-коричневого цвета. При низкой концентрации аммиака получают коллоидный раствор пригодный для калориметрического определения. В связи с часто появляющимися помехами, особенно в поверхностных водах, метод может быть рекомендован для концентрации свыше 0,4 мг NH_4^+ в 1 л. Можно определять фотометрически без разбавления концентрации от 0,05 до 4,0 мг NH_4^+ в 1 л.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье Унифицированные методы анализа Издательство "ХИМИЯ" М.: 1974
2. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова Химический анализ производственных сточных вод. Издательство "ХИМИЯ" М.: 1974
3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1,М. 1987.с.126
4. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.170

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии проводят определение аммиака с отгонкой. Определению мешают также компоненты, обуславливающие жесткость воды, железо, сульфиды, хлор, а также мутность. Мешающее влияние жесткости воды устраняют прибавлением раствора сегнетовой соли или комплексона III. Мутные растворы центрифугируют или фильтрируют с помощью стеклянной ваты, освобожденной от ионов аммония бумажным фильтром. Большое количество железа, сульфидов и мутности удаляют с помощью сульфата цинка к 100 мл прибавляют 1 мл раствора сульфата цинка. Раствор сульфата цинка готовят так: растворяют 100 г $ZnSO_4$ x $7H_2O$ в бидистилляте

и доводят объем до 1 мл и смесь тщательно перемешивают. Затем pH смеси доводят до 10,5 добавлением 25% - ного раствора едкого калия или едкого натрия.

Проверяют pH стеклянным электродом. После взбалтывания и образо вания хлопьев, осадок отделяют центрифугированием или фильтрированием через стеклянный фильтр. Увеличение объема жидкости необходимо учитывать при расчете.

5. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРА

Устраняют добавлением раствора триосульфата или арсенита натрия (растворяют в бидистилляте 3,5 г $Na_2S_2O_3$ x $5H_2O$ ч.д.а. или 1,0 г Na_2AsO_3 и доводят объем до 1 л. Для удаления 0,5 мг хлора достаточно прибавить 1 мл одного из указанных растворов. В присутствии нелетучих органических соединений, например, гуминовых веществ, определение ионов аммония проводят после дистилляции.

6. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр λ=400 - 425 нм. Кюветы с толщиной слоя 1-5 см или набор цилиндров Несслера емкостью 50 мл.

Мерные колбы на 50 мл

Мерные пипетки на 1 мл; 5 мл; 10 мл; 20 мл.

Мерные цилиндры на 50 мл.

Секундомер.

Весы лабораторные ВЛР- 200, допустимая ошибка взвешивании ± 0,01 мг.

7. РЕАКТИВЫ

1. Бидистиллят безаммиачный. Устраняют следы аммиака в бидистилляте фильтрованием через катионит в H^+ форме.

2. Реактив Несслера. Растворяют 100 г HgI_2 ч.д.а. и 70 г KI ч.д.а. в небольшом количестве бидистиллята и смешивают с раствором едкого натрия, приготовленным 160 г NaOH ч.д.а. в 500 мл дистиллированной воды, смесь доводят бидистиллятом до 1 л. Применяется прозрачный раствор после отстаивания, в течение, по крайней мере, 4-х часов.

3. Тартрат натрия и калия (сегнетовая соль), 50%-ный раствор. Растворяют 50 г $KNaC_4H_4O_6$ x $4H_2O$ ч.д.а. в бидистилляте, разбавляют до 100 мл бидистиллятом и прибавляют 0,2 - 0,5 мл реактива Несслера, раствор можно применять после осветления 4. Комплексон III , 50%-ный раствор , растворяют 10 г NaOH ч.д.а. в 60 мл бидистиллята и в полученном растворе растворяют 50 г комплексона III. Смесь доводят бидистиллятом до 100 мл.

5. Едкий натрий ч.д.а. 15%-ный раствор в бидистилляте.

6. Хлорид аммония, стандартный раствор. Раствор 1. Растворяют 0,2965 г NH_4Cl ч.д.а. в бидистилляте и разбавляют до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,100 мг NH_4^+. Раствор должен быть свежеприготовленным. Раствор 2. Доводят 50,0 мл раствора 1 бидистиллятом до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,005 мл NH_4^+. Раствор должен

быть свежеприготовленным. Реактивы не должны содержать аммиак, что контролируется холостым опытом.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В мерные колбы емкостью 50 мл или цилиндры Несслера с меткой на 50 мл последовательно прибавляют: 0,60; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 мл рабочего стандартного раствора 2 и объем доводят бидистиллятом до 50 мл. Полученные растворы с концентрациями: 0,0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0 - 4,0 мг NH_4^+ в 1 л отрабатывают описанным ниже способом и строят график зависимости от содержания аммиака ; вводят поправку на холостой опыт. При сравнении цилиндров Несслера, приготавливают шкалу только до концентрации 2 мл NH_4^+ в 1 мл.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 50 мл первоначальной пробы или к 50 мл осветленному ее объему, или меньшему ее объему, доведенному до 50 мл бидистиллятом, прибавляют одну-две капли раствора комплексона III или сегнетовой соли , смесь тщательно перемешивают, при анализе очень жестких вод нужно прибавить 0,1-1 мл раствора сегнетовой соли или 1 мл комплексона III. Затем прибавляют 1мл реактива Несслера и снова перемешивают. По истечении 10 мин колориметрируют или сравнивают с серией стандартов, приготовленных в цилиндрах Несслера. Окраска смеси не изменяется в течение 30 мин. Из величины оптической плотности вычитывают оптическую плотность холостого опыта. Если необходимо, вычитают оптическую плотность пробы, к которой вместо реактива Несслера прибавляют 1 мл 15%-ного раствора едкого натра и по калибровочному графику находят содержание аммиака.

9. РАСЧЕТ

Содержание NH_4^+ в мг/л (X) в ммол/л (Y) вычисляют по формулам:

$$X = \frac{c \times 50}{V} \qquad Y = \frac{c \times 50}{18,04 \times V} = \frac{2,77 \times c}{V};$$

где:

c - найденная концентрация NH_4^+ , в мг/л;

50 - объем пробы, в мл;

V - объем пробы, взятой для анализа, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,05-2,00	2,0 - 5,0	5,0-10,0	10,0-20,0
Округление в мг/л	0,05	0,01	0,2	0,5
Округление в ммол/л	0,002	0,005	0,01	0,05

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ С СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АЛЬФА-НАФТИЛАМИНОМ

APA. 02. 04. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului n
în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fo
microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al I

НИТРИТЫ
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С СУЛЬФАНИЛОВОИ КИСЛОТОЙ И АЛЬФА-НАФТИЛАМИНОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет определять концентрацию одного из важнейших показателей качества поверхностных и сточных вод нитрит иона. Превышение значения ПДК = 0,08 мг\л в поверхностных водах оказывает пагубное воздействие на биоциноз водоема.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Метод основан на диазотировании сульфаниловой кислоты присутствующими в пробе нитритами и реакции полученной соли с альфа-нафтиламином с образованием красно-фиолетового азокрасителя. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды.

Без разбавления пробы можно определить визуально от 0,002 до 0,025 мг NO_2^- в 1л, фотометрически (в зависимости от применяемого фотометра) от 0,001 до 0,6 мг/л.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. с.189.
2. Ю.Ю.Лурье «Унифицированные методы анализа» Издательство «Химия» М. 1974.
3. Унифицированные методы исследования качеств вод. ч.1,т.1,М.1987.

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают взвешенные вещества и мутность воды. Поэтому, перед анализом пробу необходимо профильтрировать. Если мутность фильтрованием не устраняется и сильно загрязненные воды содержат коллоидные вещества, необходимо пробу осветлить коагулированием гидроокисью алюминия. Для этого к 100 мл пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1 мл 12,5% раствора

сульфата алюминия и калия $KAl(SO_4)_2 \times 2H_2O$ и раствор аммиака до получения pH10.

После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через сухой плотный фильтр (синяя лента). Для определения берут часть фильтрата. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители, которые мешают определению. Определению мешает также окраска воды. Слабое окрашивание и незначительная мутность питьевых и поверхностных вод при определении оптической плотности компенсируются холостым раствором, в котором к пробе прибавляют только раствор сульфаниловой кислоты.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр, длина волны 520 нм

Кюветы с толщиной слоя 1-5 см или набор цилиндров Несслера емкостью 50 мл.

Весы лабораторные ВЛР – 200, погрешность измерения ± 0,01 мг.

Мерные колбы на 50 мл.

Мерные пипетки на 1 мл; 2 мл; 5 мл; 10 мл.

6. РЕАКТИВЫ

1.Сульфаниловая кислота 0,6% раствор.Растворяют 6,0г сульфаниловой кислоты ч.д.а. в 750 мл горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 мл горячей дистиллированной воды.

2.Альфа-нафтиламин 0,6% раствор. Растворяют 1,2 г альфа-нафтиламина ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 50мл ледяной уксусной кислоты и доводят обьем дистиллированной водой до 200 мл. При образовании мутности раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется два-три месяца. Вместо альфа-нафтиламина может быть использован нафтилэтилендиамин.

3. Нитрит натрия, стандартный раствор. Растворяют 0,1497 г $NaNO_2$ ч.д.а., высушенного при 105° С в дистиллированной воде, (лучше стерилизованной) и доводят обьем воды до 1л. Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа и сохраняют в холодном месте, он устойчив в течение месяца. В 1 мл этого раствора содержится 0,100 мг NO_2^-.

РАБОЧИЙ РАСТВОР 1

Разбавляют 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор применяют только свежеприготовленный. В 1 мл этого раствора содержится 0,010 мг NO_2^-.

РАБОЧИЙ РАСТЗОР 2

Разбавляют 50 мл рабочего раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. В 1 мл раствора содержится 0,0005 мг NO_2^-.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

Для построения калибровочной кривой берут серию из шести или восьми стандартных растворов (в соответствии с применяемым прибором) с концентрацией нитрит-ионов в пределах от 0 до 0,60 мг/л.

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации нитрит-ионов.

ШКАЛА СТАНДАРТОВ

При визуальном определении одновременно с пробой приготавливают серию стандартных растворов в цилиндрах Несслера. В цилиндр емкостью 50мл отмеряют пипеткой 0,00; 0,20; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5мл стандартного рабочего раствора 2 и обьемы доводят дистиллированной водой до 50 мл. Далее поступают так же, как при анализе пробы.

Серия стандартных растворов соответствует концентрациям 0,000; 0,002; 0,005; 0,010; 0,0015; 0,020; и 0,025 мг NO_2^- в литре.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения берут 5мл или меньшее количество профильтрованной пробы и доводят обьем до 50мл дистиллированой водой.

Прибавляют 1 мл раствора сульфаниловой кислоты и смесь тщательно перемешивают. Если проба мутная или окрашеная, определяют ее оптическую плотность и затем вычитают результат

из оптической плотности пробы. После пятиминутного прибавляют 1мл раствора альфа-нафтиламина или нафтилэтилендиамина и смесь снова перемешивают. Пробу фотометрируют или сравнивают с серией стандартов, приготовленных в цилиндрах Несслера. Через 40 минут после прибавления раствора альфа-нафтиламина по калибровочной кривой находят содержание нитритов.

8. РАСЧЕТ

Содержание нитритов в мг/л или в мол/л вычисляют по формулам:

$$X = \frac{C \times 50}{V}; \qquad Y = \frac{C \times 50}{V \times 46} = \frac{C \times 1{,}087}{V};$$

где:

C - концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой или по шкале стандартов, в мг/л;

V - обьем пробы, взятой для определения, в мл;

50 - обьем, до которого разбавлена проба, в мл;

46 - мол NO_2 .

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ С САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ

APA. 02. 05. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет определять концентрацию одного из важнейших показателей качества поверхностных и сточных вод нитрат иона. Превышение значения ПДК = 40 мг\л сказывается на биоценозе водоема.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Определение нитратов основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в концентрированной трихлоруксусной кислоте с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет.

В среде трихлоруксусной кислоты устраняются мешающие влияния неустойчивых органических веществ, которые содержатся в серной кислоте.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1.Ю.Ю.Лурье "Унифицированные методы анализа"
Издательство "Химия" М. 1974

2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод.М .: Химия, 1984 с. 166.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают ионы аммония, так как они увеличивают интенсивность окраски. Для их устранения к пробе воды перед фильтрованием через катионит прибавляют небольшое количество оксида натрия. Ионы железа и другие мешающие катиониты устраняют, обрабатывая воду катионитом. Иодиды и бромиды мешают определению, ослабляя окраску. Их содержание в обработанной пробе не должно превышать 0,01 мг.

Не мешают анализу содержащиеся в пробе воды хлориды в количестве до 50 мг, фториды в количестве до 25 мг, сульфаты в количестве до 25 мг, фосфаты в количестве до 25 мг, бораты в количестве до 1 мг BO_2^- .

5. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр $\lambda = 410$ нм.

Кюветы с толщиной слоя 1-5 см.

Колонка с катионитом в H^+-форме. Колонка представляет собой трубку диаметром 2см, в нижней части снабженную фильтровальной пластинкой и краном. Трубку наполняют катионитом в H^+ - форме с крупностью зерен от 0,5 до 1,0 мм. Колонку загружают на 10 см.

Водяная баня.

Термометр лабораторный t = 0 - 105°C ± 1°C.

Мерные колбы на 50 мл.

Мерные пипетки на 2 мл; 5 мл; 20 мл.

Фарфоровые чашки для выпаривания на 50 мл.

6. РЕАКТИВЫ

1.Салицилат натрия, 1%-ый раствор, свежеприготовленный.

2.Трихлоруксусная кислота CCl_3COOH, к 240г - CCl_3COOH прибавляют 25 мл дистиллированной воды.

3. Едкий натрий, 30%-ый раствор. Растворяют 30 г NaOH ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят обьем до 100 мл.

4. Соляная кислота, приблизительно 5%-ый раствор.

5. Нитрат калия, стандартный раствор. Основной раствор: растворяют 0,1631 г KNO_3 ч.д.а., предварительно высушенного при температуре 105°C до постоянного веса в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 л. 1 мл раствора содержит 0,1 мг NO_3^-. Разбавляют 20 мл основного раствора до 200 мл дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,01 мг NO_3^-.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В колбы помещают: 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл рабочего раствора, что соответствует содержанию нитрат-ионов 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/л доводят объем дистиллированной водой до 50 мл и обрабатывают, как указано в ходе определения. Измеряют оптическую плотность , вычитая поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Отмеренное количество пробы, содержащей от 0,01 до 0,50 мг\л NO_3^- фильтруют через колонку с катионитом со скоростью 0,1 мл/с.

количестве 10 мл и к фильтрату прибавляют по каплям едкий натрий NaOH по щелочной реакции и 1,0 мл раствора салицилата натрия. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, к горячему сухому остатку прибавляют 2,0 трихлоруксусной кислоты или 2 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы он весь был смочен, и оставляют стоять в течение 2-3 минут на водяной бане. После охлаждения прибавляют немного дистиллированной воды и 15,0 мл едкого натрия, раствор перемешивают, переливают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Возникающая окраска устойчива в течении нескольких часов. Измеряют оптическую плотность при λ =410 нм (фиолетовый светофильтр), вводят поправку на холостой опыт и по калибровочной кривой находят содержание нитрат-ионов.

8. РАСЧЕТ

Содержание нитрат-ионов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times 50}{V},$$

где:

C - концентрация нитратов, найденная по калибровочной кривой, в мг/л.

50 - обьем, до которого доведена проба перед измерением.

V - обьем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,10-1,00	1,0-2,0	2,0-5,0	5,0-10,0
Округление в мг/л	0,05	0,1	0,2	0,5
Округление в мг-экв/л	0,001	0,002	0,005	0,01

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

APA. 02. 06. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

IES

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (labor.

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltă Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет контролировать жизненно-важный показатель поверхностных вод. В случаях, когда концентрация растворенного кислорода в воде ниже 4 мг\л, возникает опасность гибели рыбы.

2. Сущность метода

Определение растворенного кислорода основано на реакции растворенного кислорода с гидроокисью марганца и на иодометрическом определении образовавшихся, высших по степени окисления, соединений марганца. Определение содержания растворенного кислорода в сточных водах имеет значение и для оценки их коррозионных свойств. Кроме того, определение растворенного кислорода является частью хода анализа при определении биохимического потребления кислорода (БПК) сточной водой.
Описываемый ниже классический иодометрический метод определения растворенного кислорода по Винклеру дает возможность определить кислород при содержании его не ниже 0,2 - 0,3 мг/л .
Предварительное фильтрование в данном случае недопустимо, пробу для определения растворенного кислорода отбирают отдельно в специальный сосуд и присутствующие в пробе взвешенные вещества отделяют отстаиванием. Они могут помешать определению, сорбируя иод на своей поверхности или химически с ним взаимодействуя. Пробу наливают на дно сосуда с помощью резиновой трубки, пропуская некоторое время ток воды после наполнения сосуда, и надев резиновую трубку, закрывают сосуд пробкой так, чтобы не осталось пузырьков воздуха. .Немедленно после отбора, пробы фиксируют, добавляя раствор сернокислого марганца и щелочной раствор иодита, слегка погружая пипетки в раствор. После этого склянку закрывают, тщательно перемешивают и отправляют в лабораторию в темной упаковке.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

. Унифицированные методы исследования качества вод.
ч.1,т.1,М. 1987.с.396
.. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод.
Озон.Иодометрический метод. с.194. М. Химия, 1984

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

При определении кислорода мешающие влияния оказывают любые изменения концентрации кислорода в пробе в период между отбором и фиксацией, а также изменения состава осадка гидроокисей марганца в период с момента их образования до определения титрованием. Для устранения мешающего влияния различных восстановителей предлагается следующий способ. Наполняют склянку для определения кислорода анализируемой водой так, чтобы вода перетекала через ее горло, затем пипетками вводят внутрь склянки на каждые 100 $см^3$ ее содержимого по 0,5 $см^3$ разбавленной (1:4) серной кислоты и по 0,5 $см^3$ раствора гипохлорита натрия. Склянку закрывают пробкой так, чтобы не было пузырьков воздуха и оставляют ее на 30 минут в темном месте. Затем приливают по 1 $см^3$ роданита калия на каждые 100 $см^3$ содержимого склянки для того, чтобы устранить избыток гипохлорида натрия. Смесь перемешивают в закрытой склянке и дают постоять еще 10 минут.

Мешающие влияния железа (II) и железа (III) могут быть устранены добавлением фосфорной кислоты. В этом случае гидроокись марганца растворяют не в серной или в соляной кислоте, а в 25%-ной фосфорной кислоте, вводят 5 $см^3$ (вариант А) или 10 $см^3$ (вариант В). Для устранения мешающего влияния нитритов можно использовать раствор едкого калия с азидом натрия или сульфаминовую кислоту или мочевину. В этом случае осаждение гидроокиси марганца (II) проводят 70%-ным раствором едкого калия, осадок растворяют в кислоте, добавляют 0,15 $см^3$ 40%-ого раствора сульфаминовой кислоты или мочевины и после добавления иодита калия продолжают, как указано в ходе определения.

5. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

1. Кислородные склянки с косонарезанной притертой пробкой, калиброванные с точностью до 0,1 $см^3$. Проверка емкости или калибровка проводится взвешиванием. Емкость кислородной склянки определяют по разности массы пустой склянки с пробкой и массой склянки, наполненной дистиллированной водой при 20°С и закрытой пробкой. Перед взвешиванием необходимо тщательно высушивать склянку, в особенности ее горло.

2. Бутылки для отбора проб емкостью 1 л, снабженные притертыми пробками.

3. Насадка для отбора проб.

4. Пипетки для прибавления фиксирующих растворов - цилиндрические пипетки без оттянутого носика.

5. Сифон.

6. Сульфат марганца (II) по ГОСТу 4165-78

7. Едкий калий по ГОСТу 24383-89

8. Серная кислота конц. по ГОСТу 4204-77 (СТ СЭВ 3856-82)

9. Тиосульфат натрия по ГОСТу 11683-76 (ИСО 3627-76)

10. Бихромат калия по ГОСТу 4220-75

11. Крахмал по ГОСТу 7697-82

12. Вода дистиллированная по ГОСТу 6709-72

13. Воронки стеклянные по ГОСТу 25336-82 Е

14. Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТу 12026-76

15. Весы лабораторные ВЛР – 200, с пределом взвешивания до 200 г с точностью взвешивания ± 0,01 мг.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1. Сульфат марганца (II) раствор. Растворяют 400 мг $MnSO_4 \times 2H_2O$ или 480 $MnSO_4 \times 4H_2O$ или 364 $MnSO_4 \times H_2O$ в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 л . Фильтруют через бумажный фильтр.

2. Едкий калий с азидом, раствор. Растворяют 700 г KOH в 700 $см^3$ дистиллированной воды; 10 г азида натрия NaN_3 растворяют в 40 $см^3$ дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят до 1 $дм^3$. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться, а затем сифонируют.

3. Едкий калий с иодидом и азидом натрия, раствор. Растворяют 700 г KOH и 150 г KJ в 700 $см^3$ дистиллированной воды; 10 г NaN_3 растворяют в 40 $см^3$ дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят до 1 $дм^3$. Если раствор не прозрачен ему дают отстояться и сифонируют. Проверка качества реактива проводится следующим образом. Помещают в колбу, содержащую 100 $см^3$ дистиллированной воды и 10 $см^3$ разбавленной (1:4) серной кислоты, 2 $см^3$ реактива; после прибавления 5 $см^3$ раствора крахмала не должна появиться окраска.

4. Едкий калий, 70%-ный раствор.

5. Серная кислота ч.д.а. разбавленная (1:4).

6. Иодит калия 15%-ный раствор. Растворяют 15 г KJ ч.д.а. в дистиллированной воде, прибавляют 1 $см^3$ 1 н раствора NaOH и доводят обьем до 100 $см^3$. Для проверки раствора 2 $см^3$ его помещают в колбу, содержащую 100 $см^3$ и 5 $см^3$, разбавленной (1:4) серной кислоты, после прибавления 5 $см^3$ раствора крахмала не должна появиться окраска.

Для установки титра в коническую колбу, снабженную ритертой пробкой приливают примерно 100 $см^3$ дистиллированной оды, прибавляют 10 $см^3$ 15%-ного раствора иодита калия, 5 $см^3$ азбавленной (1:4) серной кислоты и 20 $см^3$ 0,05 н раствора бихромата алия. После перемешивания раствор оставляют стоять 5 минут в темноте затем титруют раствором тиосульфата с 1-2 $см^3$ раствора крахмала качестве индикатора. Титр проверяют не реже, чем 1 раз в неделю. Можно применять растворы тиосульфата и другой нормальности, например 0,05 или 0,01н.

8. Бихромат калия 0,05 н (0,02 и 0,01 н). Растворяют 2,4518 г $K_2Cr_2O_7$ 0,9807 г и 0,4904 г), высушенного при 105°С в дистиллированной воде и оводят при 20°С обьем до 1 $дм^3$ (применяют для установки титра раствор иосульфата).

9. Крахмал, 0,5%-ный раствор. Растворяют 5 г растворимого крахмала 50 $см^3$ дистиллированной воды и приливают 950 $см^3$ кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением небольшого количества иодита ртути или другого консервирующего вещества, например амилового спирта, хлороформа или салициловой кислоты.

Примечание. Вместо едкого калия можно применять едкий натрий (для приготовления его раствора вместо 700 КОН отвешивают 500 г NaOH; дальнейшее приготовление раствора остается без изменений).

Количество прибавляемых реактивов при этих заменах остается без изменений, как указано в ходе определения.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В кислородную склянку, заполненную доверху пробой, водят пипеткой 2 $см^3$ раствора марганца. Наполненную этим раствором пипетку надо погрузить до самого дна кислородной склянки, открыть верхний ее конец и медленно вынуть пипетку. (Пользуясь специальной пипеткой с длинным носиком). Затем другой пипеткой наливают 2$см^3$ едкого калия с азидом или с раствором едкого калия с иодидом калия и азидом, или (когда азид заменяют сульфаминовой кислотой или мочевиной) раствор одного едкого калия. В этом случае конец пипетки подводят только под уровень пробы в горлышке кислородной склянки. Затем склянку осторожно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. При этом из склянки выливаются 4 $см^3$ анализируемой воды, т.е. столько, сколько налили в склянку реактивов. На эту потерю выносят при расчете соответствующую поправку (см.ниже). Закрытую пробкой склянку

есколько раз переворачивают вверх дном и обратно, для перемешивания ее содержимого. Дают осадку собраться на дне склянки, открывают склянку и наливают в нее пипеткой 10 см^3 разбавленной серной кислоты :4) и, если азид натрия не вводили, то вводят 0,15 см^3 40%-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины.

Кислородную склянку снова закрывают пробкой (на выделившуюся при этом жидкость не обращают внимания) и, переворачивая, перемешивают ее содержимое. Затем переливают содержимое склянки в колбу для титрования и ополаскивают склянку дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. Если в начале определения для фиксации кислорода применяли раствор едкой щелочи, не содержащей иодида, то приливают еще 2 см^3 раствора иодита калия.

Через 5 минут титруют выделившийся йод раствором иосульфата натрия до светло-желтой окраски. Приливают 1-2 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей краски.

8. РАСЧЁТ

Содержание растворенного кислорода (X) в мг/дм^3 находят по формуле:

$$X = \frac{a \times к \times 8 \times 1000 \times M}{Y_1 - Y_2};$$

где,

а - обьем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, см^3

к - поправочный коэффициент для проведения концентрации раствора тиосульфата к точной нормальности

M - молярность раствора тиосульфата

Y_1 - емкость кислородной склянки, см^3

Y_2 - общий обьем реактивов, прибавленных в кислородную склянку при фиксации кислорода, см^3

8 - эквивалент кислорода

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

APA. 02. 07. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1.ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Величина pH является важным показателем кислотности или щелочности воды, а также служит вспомогательной величиной в различных аналитических расчетах.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбников "Химический анализ производственных сточных вод" Издательство "Химия" М. 1974

2. Унифицированные методы исследования качества вод ч.1,т.1,М 1987с.251.

3.Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных водМ.: Химия. 1984. с.42

3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Концентрацию ионов водорода (вернее, их активность) выражают величиной pH, ее десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком.

В сточных водах определение pH производят электрометрическим способом, пользуясь стеклянным электродом. Метод основан на том, что при измерении pH на единицу потенциала стеклянного электрода изменяется при 25°С на 59.1 мВ, при 20°С на 58.1 мВ.

Стеклянные электроды этих приборов должны быть прокалиброваны по буферным растворам, имеющим определенные значения pH. Использование pH-метра для определения pH сточных вод требует особого внимания, чистоты обоих электродов, поскольку сточные воды часто содержат жиры, масла, нефтепродукты и т.д. вещества, покрывающие электроды пленкой. Электроды следует обтирать куском тонкой, мягкой ткани, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего вещества, затем промывать несколько раз дистиллированной водой, вытирая его после каждого промывания таким же куском ткани для удаления моющего вещества.

При необходимости электрод регенерируют, погружая его на 2 часа в 2%-ый раствор соляной кислоты и тщательно промывают дистиллированной водой.

4. АППАРАТУРА.

Посуда, приборы, реактивы.
Стакан химический В-1-50.0 ГОСТ 25336-82
(СТ СЭВ 2945-81, СТ СЭВ 4023-83, СТ СЭВ 4975-85, СТ СЭВ 4976-85)
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72
Фильтровальная бумага ГОСТ 12026-76
Стандарт титры для pH-метрии ТУ - 6-09-2541-77
Лабораторный pH-метр, милливольтметр pH-121 или другие марки со стеклянным электродом измерения и каломельным электродом сравнения

.5.ПОДГОТОВКА ПРИБОРА И ЭЛЕКТРОДОВ К РАБОТЕ

Перед проведением испытания прибор подогревают не менее 20-30 минут, перед погружением в анализируемый раствор необходимо тщательно промывать дистиллированной водой, осадки с электродов удаляют фильтровальной бумагой.

50 $см^3$ исследуемой пробы помещают в стеклянный стакан, затем в раствор погружают электроды и термометр. Измерение значения pH производят при t = 20°C. По отклонению стрелки на шкале прибора определяют pH исследуемой пробы.

После окончания работы на приборе, для изменения pH, электроды должны оставаться погруженными в дистиллированную воду.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ФИЛЬТРОВАНИЕМ ЧЕРЕЗ БЕЗЗОЛЬНЫЙ БУМАЖНЫЙ ФИЛЬТР

APA. 02. 08. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

IES

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ФИЛЬТРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ БЕЗЗОЛЬНЫЙ БУМАЖНЫЙ ФИЛЬТР

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет определить количество взвешенных веществ в питьевых, поверхностных и сточных водах,а также в стоках с территории предприятий.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА..

Природные сточные воды содержат обычно кроме истинно растворенных веществ, также коллоиднорастворенные и суспендированные (взвешенные) частицы различной степени дисперсности. Количественное определение грубодисперсных примесей следует по возможности проводить сейчас же после отбора пробы, лишь в исключительных случаях, применяя консервирование пробы. Пробу консервируют при добавлении к ней 2 $см^3$ хлороформа на каждый литр исследуемой воды.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье, Л.И.Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. Издательство "Химия", М.: 1974

2. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1,М. 1987 с.231

3. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Грубодисперсные примеси (взвешенные вещества), сухие и прокаленные. с.43 М.: Химия, 1984

4. АППАРАТУРА

Посуда, приборы, реактивы.
Вода дистиллированная по ГОСТу 67092-72
Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТу 1770-74 Е
Фильтровальная бумага -" белая лента" по ГОСТу 12026-76
Сушильный шкаф (150°С)
Термометр лабораторный, t = 0 - 150°С ± 1°С.
Весы лабораторные ВЛР- 200, 4-го класса точности.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Беззольный фильтр средней плотности - "белая лента" помещают предварительно в бюксы (каждый фильтр в отдельный бюкс) и высушивают с открытыми крышками в течении 2-х часов при 105°С. Затем охлаждают бюксы в эксикаторе и закрыв их крышками, взвешивают на аналитических весах. Таким образом доводят вес бокса до постоянного веса.

6. ХОД АНАЛИЗА

Через подготовленный таким образом фильтр пропускают 100-1000 $см^3$ анализируемой сточной воды в зависимости от содержания в ней грубодисперсных примесей. Оставшийся на стенке стакана или колбы осадок смывают небольшой порцией фильтрата в воронку, через которую проводят фильтрование. Фильтр помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Высушивают в течение двух часов при 105°С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс крышкой, снова взвешивают. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянного веса.

7. РАСЧЁТ

Содержание грубодисперсных (X) мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(а-в) \times 1000}{у};$$

где: а - масса фильтра с осадком, мг;
в - масса фильтра без осадка, мг;
у - объем профильтрированной анализируемой сточной воды, $см^3$.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Şeful secţiei controlul calităţii



REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХОГО ОСТАТКА

APA. 02. 09. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

етодика позволяет определить суммарное содержание (минирализацию) олей в стоках с территории предприятий, а также в ливневых, оверхностных и сточных водах.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Сухим остатком называется высушенный при 150°С остаток, полученный при выпаривании досуха профильтрованной исследуемой воды. Сухой остаток характеризуется содержанием минеральных и частично органических примесей, а именно тех, температура кипения которых заметно выше, чем 150°С, нелетучих с водяным паром и неразлагающихся при указанной температуре.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье " Унифицированные методы анализа."
   Издательство "ХИМИЯ" М. 1974
2. Унифицированные методы исследования качества вод.
   ч.1,т.1, М. 1987 с.241

4. АППАРАТУРА

Фарфоровые чашки.
Цилиндры на 100 мл.
Водяная баня.
Сушильный шкаф.
Воронки для фильтрирования.
Беззольные фильтры "белая лента".
Весы лабораторные ВЛР- 200,`4-го класса точности.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В прокаленную и взвешенную фарфоровую чашку помещают 10(мл профильтрованной сточной воды и выпаривают на водяной бане. Посл выпаривания внешнюю поверхность чашки моют, чашку вытирают переносят в сушильный шкаф нагретый до 150°С, сушат 3 часа, охлажда и взвешивают.

6. РАСЧЕТ

$$X = \frac{(A-B) \times 1000}{V},$$

где A - масса чашки с сухим остатком, г;
B - масса пустой чашки, г;
V - объем анализируемой воды, мл.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Şeful secţiei controlul analize Stuf E Sevela

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ

APA. 02. 11. 01

EDIȚIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic și laboratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCȚIILOR ȘI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIȘINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

1.ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет определять концентрацию нефтепродуктов в стоках с территории предприятий и автозаправок, в сточных и ливневых стоках, в поверхностных водах по классу точности методика относится к арбитражным.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сущность метода заключается в эстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом; хроматографическом отделении нефтепродуктов от других классов органических соединений на колонке, заполненной окисью алюминия; количественном определении нефтепродуктов методом инфракрасной спектрофотометрии.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. ОСТ.38.01378-85
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.с.314.

4. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

1.Отбор и хранение проб по ГОСТу 17.1.4.01-80

2. Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать величинам, указанным в табл.1

ТАБЛИЦА 1

Содержание нефтепродуктов, мг/л				: Объем пробы, л
От	0,05	до	1,0	2.0 + 0.2
Св.	1,0	до	5	1.0 + 0.1
Св.	5	до	10	0.25 + 0.05
Св.	10	до	50	0.100 + 0.025

3. При невозможности проведения экстракции в момент отбора проб, ее консервируют добавлением серной кислоты из расчета 2 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл четыреххлористого углерода на 1 л пробы.

5. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрофотометр инфракрасный с областью измерения 2500-3500 см с кварцевыми кюветами общим объемом 30мл от спектрофотометров СФ-4а, СФ-16. Допускается применять анализатор содержания нефтепродуктов в сточных водах переносной типа АНВП-79 при условии построения градуировочного графика и проведения анализа в соответствии с требованиями настоящего стандарта,а также аппаратуру для определения содержания нефтепродуктов в сточных водах АН-1. (Изм.1 от 01.01.89)

Мензурки 250, 500 и 1000 по ГОСТу 1770-74

Цилиндры 2-50, 2-100, 2-1000 и 2-2000 по ГОСТу 1770-74

Колбы 2-50-2 и 2-100-2 по ГОСТу 1770-74

Колонка хроматографическая из стеклянной трубки (чертеж)

Пипетки 5-2-2, 6-2-5 по ГОСТу 20292-74

Воронки ВД-1-250 ХС, ВД-3-2000 ХС, ВД-1-1000 ХС или ВД-3-1000 ХС по ГОСТу 25336-82

Весы лабораторные ВЛР – 200, допустимая погрешность измерения ± 0,01 мг.

Секундомер.

Алюминий окись,ч.д.а.Перед употреблением прокаливают при температуре 600С° в течение 4 часов,после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3% мас. и выдерживают в течение суток.

Углерод четыреххлористый по ГОСТу 20288-74 х.ч. или ч.д.а. Спектр четыреххлористого углерода не должен иметь полосы поглощения в области 2700-3100см.Если четыреххлористый углерод имеет указанную полосу поглощения, его очищают, пропуская через колонку, подготовленную , как описано ниже.

Кислота серная по ГОСТу 4204-77 концентрированная, разбавленная 1:10 по объему.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТу 4166-76 х.ч. или ч.д.а.

Бензол по ГОСТу 5955-75

Цетан эталонный по ГОСТу 12525-67

Изооктан эталонный по ГОСТу 5.394-70

Волокно стеклянное по ГОСТу 10727-73

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика используют исскуственную смесь углеводородов (в % мас.): изооктана - 37,5; цетана -37,5 и бензола - 25.

Раствор 1, содержащий 50мг углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода, готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 мл вносят пипетками 2,70 мл изооктана; 2,40 мл цетана и 1,40 мл бензола и добавляют четыреххлористый углерод до метки.

Раствор 2, содержащий 1 мг углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода, готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавлением 2 мл раствора 1 четыреххлористым углеродом до метки.

Серию растворов для градуировочного графика готовят разбавлением 1,2,3...7 мл раствора 2 четыреххлористым углеродом в мерных колбах вместимостью 50 мл. Полученные растворы содержат 0,02, 0,04, 0,06...0,14 мг (Изм.1) углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода.

При использовании спектрофотометров снимают ИК-спектры полученных растворов в кварцевых кюветах в интервале волновых чисел 2500-3500 см относительно четыреххлористого углерода.

Разность оптических плотностей (Д) рассчитывают при волновых числах, соответствующих максимуму полосы поглощения в области (2926 + 15) см и минимуму поглощения в области (2700 + 15) см при формуле :

$$Д = \lg \frac{T_2}{T_1}$$

где:

T_1 - пропускание в максимуме полосы поглощения при (2926 + 15) см , в %

T_2 - пропускание в минимуме поглощения при (2700 + 15) см, в %

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов в мг углеводородов в 1 мл четыреххлористого углерода, а на оси ординат- значения Д. При использовании аппаратуры АН-1 и анализатора АНВП-79 для построения градуировочного графика следует руководствоваться соответствующей технической документацией (Инструкцией по эксплуатации).(Изм.1). Градуировочный график проверяют ежеквартально.

2. Подготовка хроматографической колонки.

В нижнюю часть колонки помещают слоем в 1 см стекловолокно, предварительно промытое четыреххлористым углеродом и высушенное. В колонку засыпают 6 г окиси алюминия и вновь помещают слой стекловолокна 0,5 см. Окись алюминия в колонке используют один раз.

3. Все работы с четыреххлористым углеводородом и серной кислотой должны проводиться в вытяжном шкафу. Необходимо выполнять общие правила безопасной работы с кислотами и растворителями.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1. В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2мл кислоты на 100мл пробы и переносят пробу в делительную воронку соответствующей вместимости или подходящий по объему экстрактор аппаратуры АН-1.(Изм.1). Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 мл четыреххлористого углерода и выливают растворитель в делительную воронку с пробой. Содержимое делительной воронки энергично стряхивают в течении 3 мин и отстаивают в течении 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают. Операции ополаскивания сосуда из-под пробы воды и экстракции повторяют трижды, собирая экстракты в цилиндр вместимостью 100 мл. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течении 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 мл экстракта до его осветления). После высушивания экстракт осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 мл, стенки цилиндра и сульфат натрия ополаскивают 5 мл четыреххлористого углерода, которые присоединяют к экстракту. Объем экстракта доводят до 30 мл четыреххлористым углеродом и тщательно перемешивают.(Изм.1). Переливают из делительной воронки или экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и замеряют объем пробы воды.

2. В подготовленную колонку наливают 8 мл четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в окись алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 мл. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя окиси алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5мл четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 мл, причем первые 4 мл элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата.

3. Определяют интенсивность поглощения элюатом инфракр... излучения в интервале волновых чисел 2500-3500 см в кварцевых кюветах. Если элюат поглощает более 80% инфракрасного излучения, его разбавляют четыреххлористым углеродом.

Разность оптических плотностей рассчитывают как указано.

Содержание нефтепродуктов определяют по градуировочному графику при использовании спектрофотометров и анализатора АНВП-79 или по шкале блока оптико-электронной аппаратуры АН-1. (Изм.1).

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Содержание нефтепродуктов в воде (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times B \times 1000 \times к}{V}; \qquad X = \frac{C \times B \times к}{V} \text{ (для АН-1)}$$

где:

C - содержание нефтепродуктов в элюате, найденное по градуировочному графику, в мг/мл;

B - объем элюата, в мл

V - объем пробы воды, взятой для определения, в мл

к -коэффициент разбавления (учитывается при разбавлении элюата)

При использовании апаратуры АН-1 "С" выражено в мг/л и поэтому исключается при рассчете умножения на 1000.(Изм.1).

2.За результат двух определений. При содержании нефтепродуктов от 0,05 до 0,5 мг/л результат округляют до 0,01; при содержании свыше 0,5 до 5 мг/л до 0,1; при большем значении результат округляют до целого числа.(Изм.1)

9. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА ИСПЫТАНИЙ

1. Сходимость метода

Два результата определений,полученные одним исполнителем признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если

между ними не превышает значения, приведенного в таблице 2.

$$(r = 0{,}406 * x^{1{,}80})$$

2. Воспроизводимость метода

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, приведенного в таблице 2.

$$(R = 0{,}504 * x^{1{,}94})$$

ТАБЛИЦА 2

Массовая доля нефтепродуктов в воде, мг/л	Допускаемые расхождения, мг/л		Пределы допускаемых значений суммарной погрешности + %
	сходимости 1.8 ($r=0.406*x$)	воспроизводимости 1.94 ($R=0.504*x$)	
От 0.05 до 0.15	0.035 - 0.10	0.04 - 0.12	40
Св. 0.15 до 0.5	0.10 - 0.30	0.12 - 0.35	35
Св. 0.5 до 1.5	0.3 - 0.8	0.35 - 0.9	25
Св. 1.5 до 5	0.8 - 2	0.8 - 2	20
Св. 5 до 15	1 - 3	2 - 6	20
Св.15 до 50	3 - 10	6 - 20	20

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРОВ И МЫЛА

APA. 02. 12. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecol laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ЖИРЫ И МЫЛА

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика определять жыры и мыла (совместно или раздельно) присутствуют обычно в сточных водах предприятий бытового обслуживания: фабрик-кухонь, бань и т.д. Наряду с натриевыми мылами эти воды содержат (и часто в больших количествах) Ca^{+2} и Mg^{+2}мыла.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Метод раздельного определения мыл и жиров основан на том, что мыла в эфире не растворяются (в отличие от жиров), в то время как выделенные из мыл жирные кислоты в эфире растворяются хорошо.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

.Ю.Лурье "Унифицированные методы анализа", Издательство "Химия", М. 1974
2.Ю.Ю.Лурье, А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод", Издательство "Химия", М. 1974 с. 325.
3.Унифицированные методы исследования качества вод ч.1,т.1, М. 1987

4. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Мерный цилиндр на 500 мл
Фарфоровая чашка на 50 мл, 500 мл.
Стеклянная палочка с резиновым наконечником
Весы лабораторные ВЛР – 200, 4-го класса точности.
Бумага фильтровальная, обезжиреная.
Аппарат Сокслета.
Колба круглодонная на 250 мл.
Сушильный шкаф t = 105 °С ± 1°С.
Термометр лабораторный t = 0 - 105 °С ± 1°С.
$Ba(OH)_2$ - 0,1 н раствор
Диэтиловый эфир
HCl - 0,1 н раствор

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Отмеривают 500 мл анализируемого образца воды и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Затем соскребают сухой остаток со стенок чашки стеклянной палочкой с надетым на неё резиновым наконечником.

Увлажняют остаток 1-2 мл раствора Ba $(OH)_2$ и снова высушивают при 105° С.

Сухой остаток переносят в бумажный патрон аппарата Сокслета и экстрагируют жиры кипящим эфиром. Колба аппарата до того предварительно взвешивается.По окончании экстракции отгоняют из этой колбы эфир,высушивают его при 105° С и снова взвешивают.Разность в массе колбы до и после определения показывает содержание жиров во взятом обьёме воды.

Бумажный патрон аппарата Сокслета, содержащий неизвлечённые эфиром Ba^{+2} и Ca^{+2} мыла, переносят в фарфоровую чашку, обливают 5 мл HCl, выпаривают на водяной бане досуха и подсушивают до 105° С. Затем патрон снова вставляют в аппарат Сокслета и экстрагируют жирной кислотой эфира, заменив колбу аппарата новой, также предварительно взвешенной.

По окончании экстракции отгоняют эфир из колбы, высушивают колбу с остатком при 105° С и снова взвешивают. Увеличение массы колбы показывает содержание мыл во взятом обьёме сточной воды в расчёте на жирные кислоты.

Şeful laboratorului **Gh. Copacinschi**

Şeful secţiei analiza apei **L. Borzencova**

Şeful secţiei controlul analitic

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНЗИДОВ АНИОНОАКТИВНЫХ С МЕТИЛОВЫМ СИНИМ

APA. 02. 13. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

IES

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriu Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ТЕНЗИДЫ АНИОНОАКТИВНЫЕ

ОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет контролировать концентрацию анионоактивных синтетических поверхностно-активных веществ в сточных водах, в стоках сбрасываемых предприятиями химической чистки одежды, прачечными, автомоечными предприятиями, с целью выявления превышений норм ПДК на сбросе, оказывающих пагубное влияние на окружающию среду.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Анионактивные тензиды образуют в водных растворах с тиленовым синим комплекс, экстрагируемый хлороформом. В лочной среде образуется бесцветная лейкоформа, переходящая при менении pH в окрашенную форму. В ходе определения полученный рашенный комплекс экстрагируют хлороформом из кислой среды. Интервал определяемых концентраций тензидов зависит от объемов, тых для анализа пробы и растворителя. Например, в 250 мл пробы ли можно определить 0,01- 0,80 мг/л лаурилсульфоната натрия.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1 Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1,М. 1987 с.940.

2 Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.353

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты. Эти единения удаляют окислением, добавляя 10 мл фосфатного буфера и ми 20%-ной перекиси водорода на каждые 100 мл пробы. После 5 мин. тивания можно приступить к определению. Мешающие влияния рителей, экстрагируемых в условиях определения, устраняют читанием оптической плотности хлороформного экстракта этих единений.

5. АППАРАТУРА

Делительные воронки емкостью 500 мл.

Фотометр, красный светофильтр ($\lambda = 610$ нм).

Кюветы с толщиной слоя 5 или 2 см.

Мерные колбы на 50 мл.
Мерные пипетки на 5 мл; 10 мл.
Мерные цилиндры на 10 мл; 25 мл.
Воронки диаметром 20 мм.
Секундомер.
Вата медицинская обезжиренная

6. РЕАКТИВЫ

Двузамещенный фосфат натрия, буферный раствор. Растворяют 10 г Na_2HPO_4 в 900мл дистиллированной воды, добавлением 1л раствора NaOH доводят pH до 10, раствор разбавляют до 1 л.

Метиленовый синий, нейтральный раствор. Растворяют 0,35г метиленового синего в 1 л дистиллированной воды.

Метиленовый синий, кислый раствор. Растворяют 0,35г метиленового синего в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 6,5 мл концентрированной H_2SO_4 ч.д.а. и объем доводят до 1 л дистиллированной водой.

Хлороформ ч.д.а. (или очищенный двукратной перегонкой).

Лаурилсульфонат натрия, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 1,00 г лаурилсульфоната натрия ч.д.а. в дистиллированной воде и после добавления 1 мл хлороформа доводят до 1 л. Раствор хранят в холодном месте две-три недели. 1 мл раствора содержит 1,00 мг лаурилсульфоната натрия.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл основного раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Раствор должен быть всегда свежеприготовленным. 1мл раствора содержит 0,010мг лаурилсульфоната натрия.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ.

В ряд делительных воронок, содержащих 100-80 мл дистиллированной воды, отмеривают пипеткой 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 8,0; 18,0; 16,0; 20,0; мл рабочего стандартного раствора, что соответствует 0,005- 0,20 мг лаурилсульфоната.

Эти растворы обрабатывают также, как пробу. Экстракты доводят до 50 мл хлороформом и измеряют оптическую плотность. Вычитают значение, полученное для холостой пробы, и строят график в координатах оптическая плотность - концентрация лаурилсульфоната. Для каждого нового препарата метиленового синего строят новую калибровочную кривую.

Примечание: Все хлороформные экстракты собирают после проведения определений и сохраняют. Затем отгоняют хлороформ и очищают его двукратной перегонкой. Применяемую посуду ополаскивают разбавленной

(1 : 4) азотной кислотой и дистиллированной водой.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Если предполагаемая концентрация тензидов ниже 0,8 мг/л, наливают в первую делительную воронку 250 мл пробы (при концентрациях 0,8 - 2 мг/л - 100 мл; 2-4 мг/л - 50 мл и т.д.). Если взятый объем пробы меньше 100 мл, его доводят до 100 мл дистиллированной водой. На каждые 100 мл добавляют 10 мл фосфатного буфера (если прежде не производилось подкисление в целях устранения мешающих веществ), перемешивают и прибавляют 5 мл нейтрального раствора метиленового синего и 15 мл хлороформа.

Во вторую делительную воронку наливают 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленового синего. Смесь в первой делительной воронке осторожно взбалтывают 2 мин.После расслоения спускают хлороформный слой во вторую делительную воронку. В первую воронку добавляют 5 мл хлороформа, взбалтывают 2 мин, хлороформный слой вновь спускают во вторую делительную воронку. Этот процесс повторяют еще раз. Содержимое второй делительной воронки взбалтывают 2 мин и после расслоения сливают через воронку с кусочком ваты прозрачный хлороформный слой в мерную колбу емкостью 50 мл (если предполагается образование мути). Во вторую делительную воронку добавляют 5 мл хлороформа, взбалтывают 2 мин и слой растворителя также сливают в мерную колбу. Этот процесс повторяют еще раз. Хлороформный экстракт разбавляют хлороформом до 50 мл и затем фотометрируют. Синяя окраска экстрактов устойчива, следовательно, можно измерять интенсивность окраски сразу нескольких проб.

Если найденное значение превышает максимальное значение калибровочной кривой, хлороформный экстракт соответственно разбавляют. Для каждого ряда проб проводят холостой опыт с дистиллированной водой. Если хлороформный экстракт необходимо разбавить, следует определить величину оптической плотности холостого опыта при одинаковом разбавлении. Так же поступают в том случае, если экстрагирование производится в меньших, чем указано выше, объемах.

9. РАСЧЕТ

Содержание анионоактивных тензидов лаурилсульфоната натрия (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \times V}{V},$$

где:

C - концентрация синтетических моющих средств, найден-

V - объем хлороформного экстракта, в мл;
V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,005-0,100	0,10-0,20	0,20-0,50	0,50-1
Округление в мг/л	0,005	0,01	0,02	0,05

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ

APA. 02. 14. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriulu Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ХЛОРИДЫ
АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию хлор – ионов в стоках предприятий, имеющих гальваническое производство, предприятий пищевой промышленности, а также в поверхностных и сточных водах.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

В нейтральной или слабощелочной среде (pH 7-10) осаждают хлорид-ионы титрованным раствором нитрата серебра в виде малорастворимого хлорида серебра. Произведение растворимости хлорида серебра при 25°С составляет $1{,}56 \times 10^{-10}$. В качестве индикатора применяют раствор хромата калия, который реагирует с избыточными ионами серебра, вызывая переход лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую. При потенциометрическом определении применяют потенциометр с серебряным и каломельным электродами. Титруемый раствор соединяют с электродом сравнения солевым мостиком, содержащим раствор нитрата калия.

Метод применяется для определения хлоридов при содержании их, превышающем 2 мл/г; без разбавления можно титровать пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л. Для точного определения хлоридов при концентрациях меньше 10 мл/г, пробы надо предварительно упаривать. В зависимости от концентрации хлоридов в пробе титруют 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствором нитрата серебра.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Унифицированные методы исследования качества вод, ч.1,т.1, М. 1987 с.1118

2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод, М. Химия, 1984, с.211.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Окраску прозрачных, но окрашенных проб устраняют встряхиванием 100 мл пробы примерно с 0,5 г активированного угля (препарат не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опытом с дистиллированной водой). После обесцвечивания пробы ее фильтруют через плотный бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр промывают дистиллированной водой.

При наличии мути и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроокиси алюминия или обесцвечивают активированным углем.

К 100 мл пробы прибавляют 3 мл суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости, затем фильтруют через фильтр средней

плотности ("белая лента") и осадок промывают дистиллированной водой. Хлориды определяют во всем объеме фильтрата.

Аргентометрически вместе с хлоридами определяются бромиды, иодиды и цианиды. Цианиды можно предварительно разрушить перекисью водорода в щелочной среде.

Определению мешают сульфиты, сульфиды и тиосульфаты. Сульфиты устраняют прибавлением перекиси водорода к нейтральной пробе.

Сульфиды и тиосульфаты разлагают перекисью водорода в щелочной среде.

Фосфаты мешают, если присутствуют в концентрациях, превышающих 25 мг/л, так как они тогда осаждаются ионами серебра в виде фосфата серебра.

Железо в концентрациях, превышающих 10 мг/л, мешает точному нахождению точки эквивалентности.

5. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Мерный цилиндр на 100 мл.

Мерные колбы на 100 мл, 1000 мл.

Конические колбы на 100 мл.

Мерные пипетки на 1мл, 5 мл.

Весы лабораторные ВЛР – 200, 4-го класса точности.

Бидистиллят.

Серная кислота, приблизительно 0,5 мол/л раствор. Разбавляют 28 мл концентрированной ч.д.а. дистиллированной водой до 1 л.

Едкий натр, приблизительно 1 мол/л раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а. в бидистилляте до 1 л.

Фенолфталеин, 0,5%-ный раствор.

Хромат калия, 5%-ный раствор. Растворяют 50 г K_2CrO_4 ч.д.а. в небольшом объеме бидистиллята и прибавляют раствор нитрата серебра до начала образования красного осадка. После двухчасового отстаивания раствор фильтруют и доводят бидистиллятом до 1 л.

Нитрат серебра, 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствор. Растворяют 16,9874 г (8,4937 г или 3,3975 г) $AgNO_3$ ч.д.а., высушенного при 105°С, в бидистилляте и доводят обьем до 1 л.Титр или поправку определяют титрованием 5 мл раствора хлорида натрия соответствующей нормальности, разбавленного до 100 мл бидистиллятом. Титруют описанным ниже методом при помощи микробюретки.

Хлорид натрия, 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствор.

Растворяют в бидистилляте 5,8443 г (2,9221 г или 1,1684 г) NaCl ч.д.а., высушенного при 105°С, и доводят обьем до 1 л при 20°С.

6. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения берут 100 мл профильтрованной пробы или меньшее ее количество и доводят до 100 мл бидистиллятом. Кислые и щелочные пробы нейтрализуют едким натром или серной кислотой по фенолфталеину, прибавив

бесцветным. Пробы, pH которых составляет 7-9, предварительно не подготавливают. Затем к пробе прибавляют 1 мл раствора хромата калия и при постоянном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую.

Таким же способом проводят холостое определение с бидистиллятом.

7. РАСЧЕТ

Содержание хлорид-ионов в ммол/л (X) или в мг/л (Y) вычисляют по формулам:

$$X = \frac{(a-b) \times k \times M \times 1000}{V};$$

$$Y = \frac{(a-b) \times M \times 35{,}45 \times 1000 \cdot k}{V} = \frac{(a-b) \times k \times M \times 35{,}45 \cdot 1000}{V};$$

где:

a - обьем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, в мл;

b - обьем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование в холостом опыте, в мл;

M - молярность титрованного раствора;

k - поправочный коэффициент к молярности титрованного раствора нитрата серебра;

V - обьем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	1,0-10*	10-50	50-100	100-200	200-500
Округление в мг/л	0,1	1	2	5	10
Округление в мол/л	0,002	0,02	0,05	0,1	0,2

* - если проба сконцентрирована в 10 раз выпариванием.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Seful sectiei controlul calitatii apei G. Secrieru

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECȚIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ В СТОЧНОЙ ВОДЕ

APA. 02. 15. 01

EDIȚIE SPECIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboaratoarele de control analitic-ecologic şi laboaratoarele ce activează în domeniul protecției mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCȚIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

1. Сущность метода

Малая растворимость сульфата бария в слабокислой среде позволяет производить весовое определение сульфат-ионов путем осаждения в кислой среде сульфат-ионов хлористым барием в виде серннокислого бария.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

2.1 Весы лабораторные, аналитические с точностью взвешивания 0,1 мг,
2 2 водяная баня ,
2.3 муфельная или тигельная печь / 800^0 С/
2.4 соляная кислота ч.д.а. разбавленный раствор /1:1/
2.5 хлорид бария 10 %-ный раствор для осаждения Растворяет 10 г ч.д.а. дистиллированной воде и доводят объем до 100 $см^3$
2.6 нитрат серебра 1,7%-ный раствор. Растворяют 8,5 г $AgNO_3$ ч.д.а. в 500 $см^3$ дистиллированной воды и подкисляют 0,5 $см^3$ концентрированной HNO_3 ч.д.а

2. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В стакан емкостью 400-600 $см^3$ к 250 $см^3$ пробы с содержания 5-50 мг SO_4^{2-} или к меньшему объему с таким же содержанию сульфат-ионов, но доведенному до 250 $см^3$ дистиллированной водой прибавляют 2 $см^3$ разбавленной соляной кислоты. Смесь нагревают до кипения, при постоянном перемешивании прибавляют 3 $см^3$ горячего раствора хлорида бария, перемешивают около 1 мин. Нагревают 1 ч на водяной бане и оставляют на 8-12 ч. при комнатной температуре. Фильтруют через плотный фильтр /"синяя лента"/ и промывают декантацией. Выделившийся сульфат бария переносят количественного на фильтр. Прилипшие к стенкам стакана частицы сульфата бария удаляют кусочком влажной беззольной фильтровальной бумаги ополаскивают стакан дистиллированной водой. Осадок на филътре промывают горячем дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы в фильтрате / реакция с нитратом серебра/

Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный взвешенный тигель После высушивания фильтр осторожно сжигают, осадок прокаливают при 800^0 С до постоянного веса . При разности находят вес сульфата бария.

3. РАСЧЕТ

Содержание сульфатов X вычисляют по формуле:

$$X = (a - в) \times 0{,}4116 \times 1000 \times 1000 / V \ , \quad мг / дм^3$$

где a - вес тигля с осадком после прокаливания в г;
в -вес пустого тигля после прокаливания в г;
V - объем пробы взятой для определения , $см^3$;
0,4116 - коэффициент пересчетом с $BaSO_4$ на SO_4^{2-}

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful laboratorului ATE Bălți E. Scurtu

Şeful secției analiza apei A. Prisăcaru

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ

APA. 02. 16. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет определять суммарную концентрацию присутствующих в воде солей кальция и магния.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

В водной среде этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)натрия образует при pH10 прочные комплексные соединения: сначала с ионами кальция, затем с ионами магния. Когда в анализируемую воду вводят эриохром черный Т, он образует с ионами магния вишневокрасное комплексное соединение. При последующем титровании комплексоном III последний, соединяясь с ионами кальция и затем с ионами магния, вытесняет индикатор, который в свободной форме имеет синюю окраску. Определение будет правильным, если титруемый раствор имеет pH 10±0,2 и содержит достаточное количество ионов магния.

3. МЕТОДИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК.

1. «Унифицированные методы исследования качества вод.» ч.1,т.1,М.. 1987 с.299.

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Если в сосуде с пробой в промежуток времени между ее взятием и обработкой выделился карбонат кальция, пробу следует обработать способом, описанным для устранения этого явления в разделе определения кальция.

Неясный переход окраски индикатора происходит вследствие недостаточного разбавления пробы (высокой концентрации определяемых компонентов) или присутствия металлов, комплексные соединения которых с применяемым индикатором более прочны, чем с комплексоном III. Определению мешает присутствие алюминия (более 10 мг/л), железа (более 5 мг/л), кобальта (более 0,1 мг/д), меди (более 0,05 мг/л) и марганца (более 0,05 мг/л). Другие катионы, например свинец, кадмий, двухвалентный марганец, цинк, барий и стронций, титруются вместе с кальцием и магнием и повышают этим расход раствора комплексона.

Для устранения мешающих влияний при комплексонометрическом титровании и маскировки тех катионов, которые связывают применяемый индикатор или повышают расход реактива, применяют смесь триэтаноламина, гидроксиламина, цианида и сульфида калия: к 100 млпробы прибавляют 0,1 мол/л раствор HCl до нейтральной реакции, добавляют 10 мл 30%-ого раствора триэтаноламина, 0,1 твердого KCN, 0,1 г твердого гидроксиламингидрохлорида и пять капель 10%-ого раствора сульфида калия. Затем добавляют буферный раствор и продолжают анализ, как описано в ходе определения.

Двуокись углерода в высоких концентрациях мешает определению, так как после прибавления буферного раствора и в ходе дальнейшего титрования выделяются карбонаты, которые в конце титрования только постепенно растворяются. В таких случаях рекомендуется подкислить пробу и прокипятить до удаления CO_2.

Нерастворенные и коллоидные вещества, присутствующие в больших количествах, препятствуют определению. При анализе обычных проб воды достаточно провести фильтрование, при анализе сильно загрязненных природных или сточных вод следует определенное количество отфильтрованной пробы выпарить досуха и удалить органические вещества прокаливанием. Сильнокислые и сильнощелочные пробы перед определением нейтрализуют.

5. АППАРАТУРА

Бюретка на 25 мл.
Конические колбы на 250 мл.
Мерные цилиндры на 25 мл; 50 мл.
Мерные пипетки на 5 мл; 10 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Аммиак + хлорид аммония, буферный раствор, pH 10.

Основной буферный раствор. 54,0 г хлорида аммония ч.д.а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 350 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а.. Смесь доводят до 500 мл дистиллированной водой.

Раствор сульфата магния. 1,232г $MgSO_4 \times 7H_2O$ ч.д.а. растворяют в 80мл дистиллированной воды и доводят до 100мл (0,05 мол/л раствор). К 50мл приготовленного таким образом раствора сульфата магния, разбавленного приблизительно до 100 мл, прибавляют 5,0мл основного буферного раствора и щепотку смеси индикатора эриохрома черного Т. Титруют 0,05 мол/л раствором комплексона до изменения окраски от фиолетовой до интенсивно-синей.

Рабочий буферный раствор. К 50 мл раствора сульфата магния, в котором магний определен комплексонометрически, прибавляют точно десятикратное количество 0,05 мол/л раствора комплексона III по сравнению с израсходованным во время предшествующего титрования. Полученный раствор разбавляют приблизительно до 250 мл, прибавляют оставшуюся часть (т.е. приблизительно 495 мл) основного буферного раствора и полученную смесь доводят до 1 л дистиллированной водой.

Концентрацию приготовленного раствора проверяют следующим образом: к 100 мл дистиллированной воды прибавляют точно отмеренные пипеткой 10,0мл рабочего буферного раствора и щепотку смеси эриохрома черного Т. При этом должно появиться грязно-сине-фиолетовое окрашивание, которое после прибавления одной капли 0,05 мол/л раствора комплексона III должно перейти в чисто-синюю окраску. Если потребуется большой объем раствора комплексона III, на каждые 10 мл буферного раствора прибавляют найденный объем комплексона за вычетом 0,03мл. Если после прибавления индикатора возникло синее окрашивание, титруют 10 мл рабочего буферного раствора 0,05 мол/л раствором

сульфата магния до появления сине-фиолетового окрашивания. Проведя аналогичный расчет, прибавляют соответствующее количество раствора сульфата магния к общему обьему буферного раствора. Затем еще раз проводят проверку. При тщательном приготовлении буферного раствора результат такой проверки оказывается, как правило, удовлетворительным, поэтому соответствующей добавкой комплексона или сульфата магния можно пренебречь.

Эриохром черный Т. Смешивают 0,5г реактива со 100г хлорида натрия ч.д.а. и полученную смесь хорошо перемешивают.

Комплексон III, 0,05 мол/л раствор.

Соляная кислота ч.д.а., 0,1 мол/л раствор.

Смешанный индикатор.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 100 мл пробы воды общей жесткостью 1-10 мг-экв/л или к другому объему, доведенному до 100мл дистиллированной водой, после добавления требуемого обьема 0,1мол/л раствора соляной кислоты для устранения щелочности прибавляют 10мл рабочего буферного раствора, чтобы в результате жесткость оказалась в указанных пределах. Затем раствор тщательно перемешивают и прибавляют сухую смесь индикатора в количестве, необходимом для перехода окраски раствора в вишнево-фиолетовую. Далее титруют 0,05 мол/л титрованным раствором комплексона III до перехода первоначальной окраски в ярко-синюю. Изменение окраски индикатора должно быть резким. При неясном переходе окраски определение повторяют методом, описанным в разделе МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ, или исходят из меньшего объема пробы, разбавив ее до 100-150 мл.

8. РАСЧЕТ

Общую жесткость (X) в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times к \times 2 \times 0{,}05 \times 1000}{V} = \frac{a \times к \times 100}{V},$$

где

а - объем 0,05мол/л раствора комплексона, израсходованного на титрование, в мл;

к - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,05 мол/л;

2 - число грамм-эквивалентов жесткости, соответствующее 1 молю комплексона III;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг-экв/л	0,05-1,00	1,00-2,00	2,00-5,00	5,00-10,00
Округление в мг-экв/л	0,02	0,05	0,1	0,2

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Şeful secţiei centralei analitice [illegible] [illegible]

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ

APA. 02. 18. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Метод позволяет контролировать концентрацию растворенны ортофасфатов в поверхностных и сточных водах, а также в воде в мест разрушения складов химических удобрений и химикатов.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Ортофосфаты после реакции с молибдатом в среде серной кислоты в присутств ионов Sb^{3+} (при добавлении соли сурьмы - III) и после восстановления аскорбинов кислотой дают синюю окраску, пригодную для фотометрирования.

Очень важной особенностью метода являются возможность прибавлять реактив и в обратном порядке.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа. Издательство "ХИМИЯ" М. 1974.
2. Ю.Ю. Лурье. Химический анализ производственных сточных вод. Издательство "ХИМИЯ" М. 1974.
3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч. 1, т. 1, М. 1984 с. 1050.
4. Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. "ХИМИЯ", 1984 с. 210

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Сильно кислые или сильнощелочные пробы предварительно нейтрализук Определению мешают сульфиды и сероводород в концентрациях, превышающих мг/л S^{2-}. Мешающее влияние можно устранить прибавлением несколь миллиграммов твердого $KMnO_4$ на 100 мл пробы и встряхиванием в течении 1-2 ми раствор должен остаться розовым. После этого прибавление реактивов на проводить в обратном порядке: сначала прилить раствор аскорбиновой кислот перемешать, затем прибавить раствор молибдата.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, красный светофильтр ($\lambda = 690$ нм).
Кюветы с толщиной слоя 5 см.
Колбы мерные на 50 мл.
Пипетки мерные на 5 мл; 10 мл.

ашки, стаканы или колбы емкостью 100 мл из тугоплавкого стекла, ше всего кварца не выделяющего фосфаты.

6. РЕАКТИВЫ

1. Серная кислота, разбавленный раствор. Смешивают 140 мл конц. H_2SO_4 ч.д.а. с 900 мл дистиллированной воды.

2. Молибдат аммония, разбавленный раствор. Растворяют 3г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ x $4H_2O$ ч.д.а. в 100 мл дистиллированной воды и хранят в бутылях из полиэтилена.

3. Аскорбиновая кислота, разбавленный раствор. Растворяют 2,16 г аскорбиновой кислоты в 200 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике. Он устойчив в течении 3-х недель.

4. Антимонилтартрат калия, разбавленный раствор. Растворяют 0,34 г антимонилтартрата калия в 500 мл дистиллированной воды.

5. Смешанный реактив. Смешивают 125мл раствора разбавленной серной кислоты, 50 мл раствора молибдата аммония, 50 мл раствора аскорбиновой кислоты и 25мл раствора антимонилтартрата калия. Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

6. Фосфат калия, стандартный раствор. Растворить 0,7165 г KH_2PO_4 ч.д.а., предварительно высушенного в течении 2 ч. при 105°С в дистиллированной воде, прибавляют 2 мл хлороформа и доводят объем до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 0,50 мг PO_4^{3-}.

7. Рабочий раствор фосфата калия, разбавляют 10 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л. 1 мл рабочего раствора содержит 0,005 мг PO_4^{3-}. Раствор приготавливают каждый раз свежий.

7. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд колб вносят 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; и 50,0 мл рабочего раствора фосфата калия, что соответствует содержанию 0,0; 0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 2,50; 5,00 мг/л PO_4^{3-}, доводят объем до 50 мл дистиллированной водой и обрабатывают, как указано ниже в ходе определения. Измеряют оптическую плотность, вводят поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и строят график зависимости оптической плотности от концентрации ионов фосфорной кислоты.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А. Непосредственное определение. В анализируемом растворе содержится примерно от 0,05 до 1 мг PO_4^{3-} в 1 л.

К 50 мл пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный беззольный фильтр ("синяя лента"), или к меньшему объему, доведенному до 50 мл дистиллированной водой, прибавляют 5 мл смешанного реактива и перемешивают. Спустя 15 мин. измеряют оптическую плотность, из величины которой вычитают оптическую плотность неокрашенной пробы, к которой было

бавлено только 2,5 мл раствора серной кислоты и 2,5 мл тиллированной воды.

Вариант В. Определение с применением экстракции. Этот вариант дает зможность определять фосфат-ионы в концентрациях примерно от 0,005 до 0,3 мг PO_4^{3-} в 1 л. К 200 мл пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный беззольный фильтр ("синяя лента") и помещенной в делительную воронку на 500 мл, прибавляют 20 мл смешанного реактива и перемешивают. Через 10 мин. прибавляют 30 мл н-бутанола, смесь встряхивают в течение 1 мин. и затем отстаивают в течение 2 ч. Отделяют слой н-бутанола, помещают его в мерный цилиндр емкостью 25 мл и доливают до метки этанолом. Измеряют оптическую плотность холостого опыта с дистиллированной водой и по калибровочной кривой находят содержание фосфат-ионов.

9. РАСЧЕТ

Содержание растворенных неорганических фосфатов PO_4^{3-} в мг/л находят для вариантов А и В (соответственно X и Y) по формулам:

$$X = \frac{c \times 50}{V}, \qquad Y = \frac{c \times 200}{V},$$

где: c - концентрация фосфатов, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;
V- объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,01-0,20	0,20-0,50	0,50-1,00	1,0-2,0
Округление в мг/л	0,01	0,02	0,05	0,1

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Şeful sectiei controlul calitatii apei E. Sauta

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТА – «ОБЩЕГО ФОСФОРА»

APA. 02. 19. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

IES

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТА - "ОБЩЕГО ФОСФОРА"

(ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию «обще фосфора» в стоках предприятий, имеющих гальваническое производств бытового обслуживания, а также в поверхностных и сточных водах.

2.СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Сжиганием в мокром состоянии в присутствии хлорной и азотной кислот (вариа А) или персульфата аммония и серной кислоты (вариант В) все виды фосфатов в про переводят в растворенные неорганические ортофосфаты, которые затем определяю молибдатом с восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии ионов сурьм (III).

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю.Лурье Унифицированные методы анализа. Издательство "ХИМИЯ" М.: 1974.
2. Ю.Ю.Лурье Химический анализ производственных сточных вод. Издательство "ХИМИЯ" М. 1974.
3. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1, М. 1987 с.1050.
4. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.210

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающие влияния те же, что и при определении ортофосфатов. Сравнительно большое количество органических веществ препятствует полному сжиганию. В этом случае пробу предварительно разбавляют (что вполне допустимо, так как чувствительность реакции позволяет разбавлять раствор) или применяют весовое определение. До сих пор не проверено, полностью ли минерализуются количественно все органические фосфаты, содержащие связь Р - С. Поэтому нельзя говорить об определении всего содержания фосфора в пробе.

5. АППАРАТУРА

Чашки, стаканы или колбы емкостью 100 мл из тугоплавкого стекла лучше всего кварца, не выделяющего фосфаты.

Фотометр, как и для определения ортофосфатов.

Мерные колбы на 50 мл, 100 мл и 1000 мл.
Мерные цилиндры на 20 мл.
Конические колбы на 250 мл.
Пипетки мерные на 1 мл, 5 мл, 10 мл.
Водяная баня.
Термометр лабораторный t = 0 – 105°C ± 1°C.

6. РЕАКТИВЫ

Смесь для сжигания (хлорная кислота + азотная кислота). Смешивают 162 мл 70%-ной $HClO_4$ с 838 мл концентрированной HNO_3.

Едкий натр, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г NaOH в 100 мл воды. Остальные реактивы те же, что и для определения растворенных неорганических ортофосфатов.

Серная кислота, раствор.

Разбавляют дистиллированной водой 310 мл концентрированной H_2SO_4 до объема 1 л.

Персульфат аммония.

Едкий натр, 40%-ный раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а. в 100 мл дистиллированной воды.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А. Определение с применением хлорной и азотной кислот для сжигания.

В чашку, стакан или колбу Эрленмейера из тугоплавкого стекла отбирают 50 мл тщательно перемешанной пробы или меньшее количество, доведенное до 50 мл дистиллированной водой. Прибавляют 20 мл смеси кислот для сжигания, нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока азотная кислота не улетучится и не начнут выделяться белые пары хлорной кислоты. Остаток в чашке должен составлять примерно 3мл. После охлаждения прибавляют 5мл дистиллированной воды и смесь снова кипятят до тех пор, пока не начнут выделяться белые пары хлорной кислоты.

После повторного охлаждения прибавляют примерно 20 мл дистиллированной воды и смесь немного кипятят. Содержимое чашки после охлаждения нейтрализуют раствором едкого натра и помещают в цилиндр емкостью 50 мл. Объем доводят дистиллированной водой до метки, затем продолжают определение растворенных неорганических ортофосфатов по варианту А.

8. РАСЧЕТ

Содержание общего фосфора (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 50}{V},$$

где: c - концентрация PO_4^{3-}, найденная по калибровочной кривой, в мл/г;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты округляют так же, как при определении растворенных неорганичес ортофосфатов.

Для варианта А и В необходимо построить отдельные калибровочные кривые, как различное содержание солей в обрабатываемых пробах действует на интенсивн окраски фосформолибденового синего комплекса.

Вариант В. Определение с применением персульфата аммония и серной кисл для сжигания.

9. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают компоненты, указанные при проведе минерализации смесью хлорной и азотной кислот.

10. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В колбу Эрленмейера отбирают 50 мл пробы, прибавляют 1 мл серной кисло 0,4 г персульфата аммония. Раствор кипятят до тех пор, пока в колбе не останетс мл раствора (не досуха!). После охлаждения прибавляют одну каплю раст фенолфталеина и раствор едкого натра до появления слабо - розовой окраски. Рас обесцвечивают прибавлением нужного количества 0,5 мол/л раствора H_2SO_4 и д продолжают, как указано в ходе определения растворенных неорганичес ортофосфатов. Расчет и определение результатов такие же, как и при определе растворенных ортофосфатов.

Относительное содержание ионов $H_2PO_4^-$ (в %). Относительное содержание и HPO_4^{2-} находят, вычитая на 100%, указанные в таблице 1, значения содержания H_2 (а также отмеченные в некоторых случаях в примечании значения содержания H или PO_4^{3-}). По общему содержанию растворенных ортофосфатов, выраженно мг/л PO_4^{3-}, рассчитывают содержание каждого компонента в отдельности, выра- женное в тех же единицах.

ТАБЛИЦА 1

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ $H_2PO_4^-$

pH	Ионная сила= =0,01 (соле- содержание 0,45 г/л)		Ионная сила= =0,025 (соле- содержание 1 г/л)		Ионная сила= =0,1 (соле- содержание 4,5 г/л)		Примечание
	25°C	5°C	25°C	5°C	25°C	5°C	
5,0	99,0	99,2	98,9	99,0	98,5	98,9	H_3PO_4 – 0,1%
6,0	91,6	93,3	91,0	92,3	87,9	89,7	H_3PO_4 – 0,01%
7,0	53,5	58,0	50,0	54,6	42,0	46,6	-
7,5	26,7	30,4	24,0	27,5	18,6	21,6	-
8,0	10,3	12,1	9,1	10,7	6,8	8,0	-
8,5	3,5	4,2	3,1	3,7	2,2	2,7	-
9,0	1,1	1,4	1,0	1,2	0,7	0,9	PO_4^{3-} - 1% (μ = 0,01); 1,3% (μ =0,025) 2,3% (μ = 0,1)

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

Şeful secţiei controlul calităţii Scurta

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

APA. 02. 20. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ЖЕЛЕЗО

ОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Методика позволяет контролировать концентрацию ионов железа в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в ливневом стоке, сточных водах, а также в поверхностных водах с целью проверки соответствия качества воды значению ПДК = 0,3 мг\л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Определение основано на реакции сульфосалициловой кислоты с солями железа в щелочной среде с образованием желтого комплекса железа. Этим способом можно определить 0,1 - 10 мг/л железа.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1,М. 1987 с.284
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.111

3. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Затруднения создаются собственной окраской пробы. Если она не ничтожена окислением, то проводят холостой опыт (окрашенную пробу рабатывают так же, как при проведении анализа, но без добавления льфосалициловой кислоты и полученную величину вычитают из лученного результата).

Определению мешают также более высокие концентрации юминия и меди, которые, подобно железу, образуют цветные мплексы. В таких случаях следует применить какой-либо другой метод ределения.

Мешающее влияние высокого содержания органических веществ рочных комплексных соединений железа устраняют следующим азом: 50 мл пробы выпаривают с 1 мл концентрированной серной лоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты до появления густых ов серной кислоты. Остаток в чашке растворяют добавлением 5 теплой разбавленной (1 : 9) азотной кислоты, фильтруют и далее

анализ, как указано в ходе определения (но без добавления азотной кислоты).

4. АППАРАТУРА

Фотометр, фиолетовый светофильтр (λ = 400-430 нм).

Кюветы с толщиной слоя 2-5 см.

Весы лабораторные ВЛР – 200, допустимая погрешность определения ± 0,01 мг.

Колбы мерные на 100 мл.

Колбы конические на 250 мл.

Пипетки мерные на 1 мл; 2 мл; 10 мл; 20 мл; 50 мл; 100 мл .

Мерный цилиндр на 100 мл.

5. РЕАКТИВЫ

Хлорид аммония, примерно 2 мол/л раствор. Растворяют 107 г NH_4Cl ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 л.

Аммиак ч.д.а., разбавленный (1 : 1) раствор.

Сульфосалициловая кислота ч.д.а., 20%-ный раствор.

Азотная кислота ч.д.а. концентрированная.

Железо-аммонийные квасцы, стандартный раствор.

Основной раствор. Железо-аммонийные квасцы $NH_4 Fe(SO_4)_2 \times 12H_2O$ ч.д.а. 0,8634 г квасцов, предварительно высушенных в эксикаторе, помещают в мерную колбу на 1 л, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и дистиллированной водой доводят обьем до метки. 1 мл раствора содержит 0,100 мг железа.

Рабочий раствор. Разбавляют 50,0 мл основного стандартного раствора до 500 мл дистиллированной водой. Каждый раз приготавливают свежий рабочий раствор. 1 мл раствора содержит 0,01 мг железа.

6. КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ.

В ряд стаканов наливают 0,0; 1,0; 2,0;4,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует концентрациям 0,0; 0,1; 0,2;...; 10,0 мг железа в 1 л.

В приготовленных таким образом растворах определяют железо описанным ниже способом.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 100 мл пробы или к меньшему ее количеству, содержащему 0,01 – 1,0 мг железа, прибавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до малого обьема. Затем ее разбавляют дистиллированной водой и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 100 мл. Фильтр промывают, а фильтрат в колбе доводят дистиллированной водой до объема около 90 мл. К обработанной таким образом пробе приливают 2 мл раствора хлорида аммония, 2 мл раствора сульфасалициловой кислоты и 2 мл раствора аммиака. Объем доводят дистиллированной водой в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. Через 5 мин. измеряют оптическую плотность и из найденной величины вычитают значение оптической плотности холостого опыта, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По калибровочной кривой находят содержание железа.

8. РАСЧЕТ

Содержание железа (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 100}{V},$$

где: c - концентрация железа, найденная по калибровочной кривой, в г/л;
100 - объем, до которого разбавлена проба, в мл;
V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,1-2,0	2,0-5,0	5,0-10,0	10-20
Округление в мг/л	0,1	0,2	0,5	1

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

APA. 02. 21. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данная методика позволяет определять наличие меди в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих элекролитную медь, гальванических цехов разлтчных предприятий Кончентрация меди может быть от микрограммов до граммов в 1 л

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Ю.Ю. Лурье " Унифицированные методы анализа ", Издательство " Химия ", М. 1974
2. Ю.Ю. Лурье, А. И. Рыбникова " Химический анализ производственных сточных вод ", Издательство " Химия ", М. 1974
3. Унифицированные методы исследования качества вод, ч. 1, т. 1 М. 1987

3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Метод основан на взаимодействии Cu с диэтилдитиокарбама том натрия в слабоаммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди жёлтокоричневого цвета.

4.МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ.

Мешающее влияние железа (111) и жёсткости воды устраняется введением калия, натрия-виннокислого (Сегнетова соль).

Предел обнаружения 0,02 мг/л.

Диапазон измеряемых количеств Cu - 1-30 мкг/л

5. Аппаратура

Фотометр, фиолетовый светофильтр (длина волны 430 нм), кювет с толщиной слоя, 2 см.

Колбы мерные на 50 мл.

Пипетки мерные на 1 мл; 5 мл; 10 мл; 20 мл.

6.РЕАКТИВЫ

Аммиак 25%-ный раствор, готовят разбавлением 1 : 4 ;

Тартрат K-Na (сегнетова соль), 50%-ный раствор, в 100 мл H_2O растворяют 50 г сегнетовой соли;

Соляная кислота (1:1)
Серная кислота (1:5)
Крахмал 0,25%-ный раствор;
Персульфат аммония, $(NH_4)_2S_2O_8$ 5%-ный раствор;
N – диэтилдитиокарбамат Na, 0,1%-ный раствор.
Стандартный раствор сульфата меди. Основной раствор. Растворяют 2 г медной фальги или медной проволоки ч.д.а. в 10 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и выпаривают до появления паров серной кислоты. Обьем раствора доводят при 20°С до 1 литра ; 1 мл раствора содержит 1 мг меди.

Рабочий раствор . Разбавляют 25 мл основного раствора до обьема 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,05 мг меди.

Для построения калибровочного графика отбирают 0; 2,0; 5,0; 10; 20,0 мл стандартного рабочего раствора, что соответствует концентрации: .0,5; 1; 2; 5; 7; 10; 20 мг\л, обрабатывают как прианализе пробы.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Отливают 50 мл исследуемой воды, если вода при отборе не была подкислена, то её подкисляют 1-2 каплями HCl (1:1), а затем последовательно прибавляют 1 мл сегнетовой соли, 5 мл NH_4OH, 1 мл крахмала и 5мл диэтилдитиокарбамата. После каждого добавления реактива раствор перемешивают.

8. РАСЧЁТ

Содержание меди (X) в мг\л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{V};$$

где A - содержание меди по калибровочному графику;
V - объём пробы, взятой на анализ.

Şeful laboratorului **Ch. Copacinschi**

Şeful secţiei analiza apei **L. Borzencova**

Şeful secţiei controlul analitic

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

APA. 02. 22. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

НИКЕЛЬ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов никеля в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в сточных и ливневых водах, а также в поверхностных водах с целью выявления соответствия качества воды значению ПДК = 0,01 мг\л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Ионы никеля в слабоаммиачной среде в присутствии сильного окислителя вступают в реакцию с диметилглиоксимом с образованием комплексного соединения красного цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации никеля.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1, М. 1987 с.601
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.138

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Железо, хром и медь перед определением необходимо удалить из раствора. Для удаления железа к 100 мл пробы добавляют 2мл 30%-ной перекиси водорода, нагревают и осаждают гидроокись железа раствором аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают.

Хроматы и бихроматы восстанавливают несколькими каплями этилового спирта после подкисления пробы серной кислотой. Хром (III) затем удаляют, осаждая его разбавленным (1:4) раствором аммиака. Если присутствуют только ионы хрома (III) , осаждают сразу раствором аммиака и отфильтровывают выпавший осадок.

Медь осаждают пропусканием сероводорода в пробу, подкисленную соляной кислотой до pH 2. Осадок отфильтровывают и сероводород удаляют из раствора кипячением.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм).

Кюветы с толщиной слоя 1-5 см или цилиндры Несслера емкостью 100 мл.

Мерные колбы на 100 мл.

Пипетки мерные на 2 мл, 5 мл и 10 мл.

6. РЕАКТИВЫ

Бром, насыщенный водный раствор.

Аммиак ч.д.а., концентрированный раствор.

Диметилглиоксим, 1,2%-ный раствор. Растворяют 1,2г натриевой соли диметилглиоксима ч.д.а. в этиловом спирте (96%) и разбавляют до 100мл.

Сульфат никеля, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 1,000 г никелевой проволоки ч.д.а. в 15 мл примерно 35%-ной азотной кислоты ч.д.а., добавляют 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты ч.д.а. и выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Осадок растворяют и раствор доливают дистиллированной водой до 1 л при 20°С. 1 мл раствора содержит 1 мг никеля.

Рабочий раствор I. Разбавляют 25,0мл основного стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л.Применяют только свежеприготовленный раствор. 1мл раствора содержит 0,025 мг никеля.

Рабочий раствор II. Разбавляют 100 г рабочего раствора I до 500 мл дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,005 мг никеля.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В мерные колбы емкостью 100 мл отмеривают 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл рабочего стандартного раствора II и разбавляют каждый раствор дистиллированной водой примерно до 50мл. Эти стандартные растворы обрабатывают ниже описанным способом. В измеренные значения оптической плотности вводят поправку на холостой опыт и строят график в координатах оптическая плотность концентрация никеля.

При работе в цилиндрах Несслера емкостью 100 мл приготавливают стандартные растворы, отмеряя 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0;...;

50,0мл рабочего раствора II, и обрабатывают их одновреме пробами.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В мерную колбу или цилиндр Несслера емкостью помещают 50мл пробы, в случае необходимости предвари разбавленной или сконцентрированной так, чтобы в этом содержалось 0,01-0,25мг никеля. Прибавляют 10мл насыщ раствора брома и смесь перемешивают. Затем прибавляют раствора аммиака, 4 мл раствора диетмилглиоксима и дол дистиллированной водой до метки. Одновременно проводят хо. опыт с 30 мл дистиллированной воды. Из величины опти плотности пробы вычитают величину оптической плотности хол опыта и по калибровочной кривой находят содержание никеля.

Таким же способом проводят определение в цилиндрах Нес добавляя требуемые реактивы одновременно к пробе стандартным растворам.

8. РАСЧЕТ

Содержание никеля (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \times 100}{V},$$

где с-концентрация никеля, найденная по калибровочной кривой, м
100 - объем, до которого разбавлена проба, в мл;
V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,20-0,50	0,50-1,0	1,0-2,0	2,0-5,0
Округление в мг/л	0,02	0,05	0,1	0,2

Более высокие и низкие концентрации округляются так же.

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

APA. 02. 25. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

IES 2001 Reproducerea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ în orice publicaţii şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, microfilmare etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ХРОМ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов хрома в сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производство, в сточных и ливневых водах, а также в поверхностных водах с целью выявления соответствия качества воды значению ПДК = 0,001 мг\л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Хроматы и бихроматы реагируют в кислой среде с дифенилкарбазидом с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета, пригодного для колориметрирования. Хром (VI) определяют непосредственно (вариант А). Общее содержание хрома определяют после окисления персульфатом в кислой среде (вариант В). Содержание хрома (III) находят по разности между результатами определений, проведенных по вариантам А и В. При высоком содержании кальция содержание хрома определяют по варианту В. По описанной методике можно определить хром в неразбавленной пробе при содержании его от 0,05 до 1,0 мг в 1 л воды.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Унифицированные методы исследования качества вод.
ч.1,т.1, М. 1987 с.1132
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод.
М.: Химия, 1984 с.152

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мешают присутствующие в высоких концентрациях (свыше 200 мг/л Hg^{2+} - ионы). С дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор также ванадий и молибден (VI), но они обычно отсутствуют в воде.

Мешает определению также железо (1 мг/л), образующее с этим реактивом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желто-бурый цвет. Влияние железа можно частично устранить добавлением фосфорной кислоты, что предусматривается в ходе определения. В присутствии больших количеств марганца при окислении персульфатом осаждается гидроокись марганца, которую в таких случаях отфильтровывают через стеклянную фильтрующую пластинку или через стеклянную вату.

При определении хрома (VI) на результаты может повлиять то обстоятельство, что хромат или бихромат могут окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в

интервале времени между отбором пробы и ее анализом. В подобных случаях хром определяют непосредственно после отбора пробы.

В водах с высоким содержанием растворенных веществ, могут оказывать мешающее влияние повышенные концентрации кальция, которые при использовании серной кислоты в ходе определения дают помутнение, вызванное выделением сульфатов. В таких случаях рекомендуется применять вариант В, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту.

В нейтральных или щелочных водах раздельное определение хрома (VI) и хрома (III) затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители: соли железа (II), сульфиды, многие органические вещества и т.п., происходит восстановление хрома (VI) до хрома (III).

В водах, окрашенных органическими веществами, фотометрически определить хром (VI) трудно даже тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому определяют только общее содержание хрома.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм).

Кюветы с толщиной слоя 1-5 см или набор цилиндров Несслера емкостью 100 мл.

Мерные колбы на 100 мл, 500 мл, 1000 мл.

Мерные пипетки на 1 мл, 5 мл, 10 мл, 25 мл, 50 мл.

Весы лабораторные ВЛР- 200, точность взвешивания ± 0.01 мг.

6. РЕАКТИВЫ

Для приготовления реактивов рекомендуется применять бидистиллят, полученный в стеклянном приборе. Можно также пользоваться дистиллированной водой, полученной в стеклянном приборе.

Едкий натр ч.д.а., 1 мол/л раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а. в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 л.

Серная кислота ч.д.а., 0,5мол/л раствор. Приливают 28мл концентрированной H_2SO_4 ч.д.а. к 500 мл дистиллированной воды и доводят обьем до 1 л.

Серная кислота ч.д.а., разбавленная (1 : 1).

Фосфорная кислота ч.д.а., концентрированная, 85%-ная.

Дифенилкарбазид, 1,0%-ный раствор в спирте. Растворяют 0,50 г дифенилкарбазида ч.д.а. в 50 мл спирта. Раствор хранят в коричневой склянке. Если раствор при стоянии окрасился, он для использования непригоден.

Персульфат аммония ч.д.а., 0,1%-ный раствор, свежеприготовленный.

Трихлоруксусная кислота, 1 мол/л раствор. Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л этой же водой.

Бихромат калия, стандартный раствор.

Основной раствор. Растворяют 2,8285 г $K_2Cr_2O_7$ ч.д.а., высушенного при 105°С, в дистиллированной воде и дополняют обьем при 20°С до 1 л. 1 мл раствора содержит 1 мг

Рабочий раствор 1. Разбавляют 25,0 мл основного раствора дистиллированной водой и доводят объем до 500 мл. 1 мл содержит 0,05 мг Cr^{6+}.

Рабочий раствор 2. Разбавляют 20,0 мл рабочего раствора 1 дистиллированной водой до 500 мл; применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,002 мг Cr^{6+}.

Для приготовления реактивов и разбавления пробы используют бидистиллят, полученный в стеклянном приборе.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В ряд мерных колб емкостью 100 мл отмеривают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл рабочего стандартного раствора 2. После доведения обьемов до 100 мл получают серию стандартов с концентрациями хрома 0,00; 0,02; 0,04;...;1,0 мг в 1 л. Затем проводят определение по варианту А. Из полученых значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности холостого определения и по полученным величинам строят график в координатах оптическая плотность - концентрация хрома.

При визуальном определении в цилиндры Несслера помещают 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0;...; 20,0 мл рабочего стандартного раствора, получая после разбавления водой до обьема 100 мл серию стандартов с концентрациями 0,0; 0,04; 0,08; 0,12;... 0,4 мг хрома в 1 л.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Вариант А.
Определение шестивалентного хрома.

В мерную колбу емкостью 100 мл или в цилиндр Несслера помещают такой объем прозрачной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,005 до 0,1 мг хрома. Пробу нейтрализуют 1 мол/л раствором едкого натра или 0,5 мол/л раствором серной кислоты. Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельной порции пробы. Затем приливают 1 мл серной кислоты (1:1), 0,3 мл фосфорной кислоты, доводят обьем дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают. Добавляют 2 мл раствора дифенилкарбазида и снова перемешивают, спустя 5-10 минут измеряют оптическую плотность или сравнивают пробу со стандартными растворами, обработанными таким же способом. Затем вычитают из полученной величины оптическую плотность холостого определения и по калибровочной кривой находят содержание хрома.

Вариант В.
Определение общего содержания хрома

100 мл первоначальной, разбавленной или сконцентрированной выпариванием пробы, содержащей в этом обьеме 0,005-0,1 мг хрома, нейтрализуют 1 мол/л раствором едкого натра или 0,5 мол/л серной кислоты. Это количество щелочи или кислоты определяют титрованием другой порции пробы. Затем прибавляют 0,3 мл 0,5 мол/л раствора серной кислоты и 5-10 мл раствора персульфата аммония и кипятят раствор

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА С ДИТИЗОНОМ

APA. 02. 27. 01

EDIŢIE OFICIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboratoarele de control analitic-ecologic şi laboratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

IES

ELABORAT de secţia control analitic-ecologic şi monitoring (laboratorul central)

AVIZAT de Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat la 21 iunie 2001.

APROBAT de Ministrul Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului Republicii Moldova prin ordinul nr.17 din 27 iunie 2001 cu aplicare din 27.06.2001

© Copierea sau utilizarea integrală sau parţială a prezentului normativ pe orice suport şi prin orice procedeu (electronic, mecanic, fotocopiere, etc.) este interzisă dacă nu există acordul scris al IES.

ЦИНК

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ДИТИЗОНОМ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Данная методика позволяет контролировать концентрацию ионов ци сточных водах предприятий, имеющих гальваническое производст сточных и ливневых водах, а также в поверхностных водах с ц выявления соответствия качества воды значению ПДК = 0,01 мг\л.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА.

Ионы цинка можно экстрагировать из водного раствора раств дитизона в четыреххлористом углероде.Образующийся комплекс дити с цинком имеет красный цвет, и интенсивность окраски пропорциона концентрации цинка. Цинк вступает в реакцию с дитиз количественно в интервале значений pH 4-7. В этой среде с дитиз реагируют также медь, кадмий, свинец, никель, кобальт, висмут, тал индий, ртуть, серебро, золото и палладий. Чтобы устранить мешак влияния этих элементов, экстракцию проводят при pH5 с добавле тиосульфата и цианида. В таких условиях с дитизоном помимо. ц реагирует только двухвалентное олово.

В обработанной пробе можно определить 0,005- 0,030 мг цинка.

3.МЕТОДИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Унифицированные методы исследования качества вод. ч.1,т.1, М. 1987 с.1194
2. Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 с.161

4. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Мешающее влияние большинства металлов устра обработкой пробы до экстрагирования, как это предусмотрено в определения. В присутствии мешающих катионов в концентра превышающих 0,5 мг в обработанной пробе, надо прибавить бол количество маскирующего реактива. Олово (II) окисляется кипяче пробы с 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Очень важно полностью удалить кипячением избыток перекиси водорода. I окисления пробу фильтруют и обрабатывают описанным ниже спосо

В пробе не должны присутствовать вещества, окисляющие дити образованием окрашенных соединений. Так реагируют, например. бром, иод, перекиси, железо (III) и т.д. Свободные галогениды удаля

раствора кипячением, железо осаждают в щелочной среде едким натром и отфильтровывают. После фильтрования пробу нейтрализуют и обрабатывают указанным ниже способом.

Окрашенные вещества, экстрагируемые четыреххлористым углеродом, предварительно удаляются повторной экстракцией чистым растворителем. Последний экстракт должен быть бесцветным. Только после этого экстрагируют раствором дитизона.

Большие количества органических вещества могут помешать экстрагированию и вызвать помутнение четыреххлористого углерода. Такие пробы минерализуют выпариванием с 1 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл концентрированной азотной кислоты и 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Остаток после разложения растворяют в дистиллированной воде.

Высокая чувствительность дитизонового метода требует, чтобы при работе с этим реактивом соблюдались определенные правила, особенно необходимы высокая степень чистоты применяемых реагентов, точное отмеривание реактивов и соблюдение одинакового хода определения в холостом опыте. Необходимо до минимума сократить расход реактивов, добавляемых при анализе (например, вместо нейтрализации сильнокислых вод лучше пробу полностью выпарить, а остаток растворить в дистиллированной воде; иногда прибавляют минимальное количество кислоты).

Посуду для анализа следует тщательно промывать разбавленной азотной кислотой и раствором дитизона. Чистоту посуды, особенно делительных воронок, контролируют добавлением малого количества разбавленного раствора дитизона. Зеленая окраска последнего не должна изменяться.

5. АППАРАТУРА

Фотометр, зеленый светофильтр ($\lambda = 530$ нм).
Кюветы с толщиной слоя 0,5-1 см.
Мерные колбы на 100 мл, 200 мл и 1000 мл.
Мерные цилиндры на 10 мл, 20 мл.
Делительные воронки на 250 мл.
Мерные пипетки на 5 мл, 10 мл, 20 мл, 50 мл.
Фильтровальная бумага «синяя лента» .
Весы лабораторные ВЛР-200, точность взвешивания ± 0,01 мг\л.

6. РЕАКТИВЫ

Дистиллированная вода. Для приготовления реактивов и разбавления проб воду нужно перегнать в стеклянном приборе.

Ацетат натрия, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ х.д.а. в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл

аров H_2SO_4. Затем разбавляют дистиллированной водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 1,0 мг цинка.

Рабочий раствор 1. Смешивают 25 мл основного раствора с 5 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,025 мг цинка.

Рабочий раствор 2. К 20,0 мл рабочего раствора 1 прибавляют 5 мл серной кислоты и доливают до 1 л дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,0005 мг цинка.

КАЛИБРОВОЧНАЯ КРИВАЯ

В делительные воронки отмеряют 0,00; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 мл рабочего стандартного раствора 2, что соответствует после дополнения до 100 мл концентрациям 0,00; 0,050; 0,10;...; 0,30 мг цинка в 1 л. Стандартные растворы обрабатывают описанным ниже способом, измеряют значение оптической плотности, вводят поправку на холостое определение и строят график в координатах оптическая плотность - концентрация цинка.

7. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В делительную воронку помещают 100-200мл пробы, в случае необходимости предварительно разбавляя ее или упаривая, чтобы содержание цинка в этом объеме оказалось в пределах 0,005- 0,03 мг. Затем прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты ч.д.а., не содержащей цинка. Добавляют раствор ацетата натрия ч.д.а. до pH 5 (проверяют индикаторной бумажкой) и 20 мл маскирующего расттвора. После перемешивания экстрагируют цинк 50,0 мл рабочего раствора дитизона. Встряхивают до тех пор, пока окраска раствора не перестанет изменяться. Если экстракт окрашен в интенсивно-фиолетовый или даже в красный цвет, экстракцию повторяют с меньшим объемом пробы. После полного разделения слоев сливают экстракт в другую делительную воронку, добавляют 10 мл промывного раствора, 15 мл дистиллированной воды и встряхивают до полного удаления дитизона из слоя четыреххлористого углерода (исчезновение зеленой окраски). После полного разделения слоев сливают слой органического растворителя в кювету (трубку делительной воронки предварительно высушивают фильтровальной бумагой). Если раствор четыреххлористого углерода окажется мутным, его фильтруют через маленький сухой бумажный фильтр. Первые 5 мл фильтрата отбрасывают, а остальные собирают в кювету и измеряют оптическую плотность. Одновременно проводят холостой опыт со 100 мл дистиллированной воды, вводят поправку и по калибровочной кривой находят содержание цинка.

8. РАСЧЕТ

Содержание цинка (X) в мг/л определяют по формуле:

$$X = \frac{c \times 100}{V},$$

где:

c - концентрация цинка, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

100 - объем стандартного раствора, в мл;

V - объем пробы, взятой для определения, в мл.

ОКРУГЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диапазон в мг/л	0,010-0,050	0,050-0,100	0,10-0,20	0,20-0,50
Округление в мг/л	0,002	0,005	0,01	0,01

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful secţiei analiza apei L. Borzencova

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

APA. 02. 28. 01

EDIŢIE SPECIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboaratoarele de control analitic-ecologic şi laboaratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

Объемное определение щелочности

1. Сущность метода

Под щелочностью понимают способность некоторых компонентов, содержащихся в воде, связывать эквивалентное количество сильной кислоты Щелочность создают все катионы, которые в воде были уравновешены гидроксильными ионами, анионами слабых кислот (такими напр. как карбонаты, бикарбонаты и т п)

Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для замещения этих анионов. Расход кислоты пропорционален их общему содержанию в воде и выражает общую щелочность воды.

Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости и соответствует содержанию бикарбонатов.

Щелочность определяют титрованием воды раствором сильной кислоты.

Количество титрованного раствора, необходимое для достижения pH 4,5 эквивалентно общей щелочности

2. Аппаратура, материалы и реактивы

PH- метр со стеклянным измерительным электродом.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770-70 и ГОСТ 20292-74 вместимостью: Весы ВАР-200.

Колбы конические по ГОСТ 23336-82 на 250 $см^3$

Пипетки мерные по ГОСТ 20292-74 на 5 и 10 $см^3$

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 и 100 $см^3$

Кислота соляная ГОСТ 3118-77, 0,1М р-р.

Разбавляют 8,5 $см^3$ концентрированной ч.д.а. дистиллированной водой до 1 $дм^3$. Титр или поправку определяют по 0,005 моль/ $дм^3$ р-ру карбоната натрия. Для приготовления 0,05 моль/ $дм^3$ р-ра отвешивают 5,3002г ч.д.а., высушенного при 270-300^{0}С, растворяют при 20^{0}С и доводят обьем до 1$дм^3$ свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

Из этого раствора берут 20 $см^3$ разбавляют до 100 $см^3$ прокипяченной дистиллированной водой и титруют 0,1 моль/ $дм^3$ раствором соляной кислоты при строгом соблюдения тех же условий, что и при определении общей щелочности

Титрованный кислоты в случае необходимости приготовляют так чтобы его титр или поправка равнялись 0,99-1,01.

Метиловый оранжевый, 0,05%-ный, индикаторный раствор

Все реактивы должны быть квалификации чистые для анализа.

3. Подготовка пробы к испытанию

При визуальном титровании определению мешает интенсивная окраска пробы Ее устраняют прибавлением активированного угля и фильтрованием пробы перед анализом. Мутные пробы фильтруют через бумажный фильтр. Мешает определению также свободный хлор, т.к. он обеспечивает индикатор. Хлор удаляют прибавлением эквивалентного количество 0,1 моль/$дм^3$ р-ра тиосульфата натрия (2,5г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 100$см^3$)

Отмеряют 100 мл пробы, прибавляют 0,15 $см^3$ (три капли) метилового оранжевого Титруют на белом фоне 0,1 моль/$дм^3$ раствором соляной кислоты до момента перехода окраски метилового оранжевого из желтой в оранжевую

щую щелочность в моль/дм^3 вычисляют по формуле·

$m = B*K*100 / V$, где в - обьем 0,1 моль/ дм^3 р-ра соляной кислоты, израсходованной при титровании

к - поправочный коэффициент для приведения концентрации р-ра HCl к точно 0,1 моль/дм^3

v - объем пробы, взятой для титрования, в см^3

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful laboratorului ATE Bălţi E. Scurtu

Şeful secţiei analiza apei A. Prisăcaru

REPUBLICA MOLDOVA

NORMATIV ÎN ECOLOGIE

SISTEMUL PROTECŢIA MEDIULUI

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО АКТИВНОГО ХЛОРА В СТОЧНОЙ ВОДЕ

APA. 02. 29. 01

EDIŢIE SPECIALĂ

Metodica este valabilă pe teritoriul RM pentru laboaratoarele de control analitic-ecologic şi laboaratoarele ce activează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

MINISTERUL ECOLOGIEI, CONSTRUCŢIILOR ŞI DEZVOLTĂRII TERITORIULUI AL REPUBLICII MOLDOVA

CHIŞINĂU 2001

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО "АКТИВНОГО ХЛОРА"

1.СУЩНОСТЪ МЕТОДА

Под термином "активный хлор" понимают суммарное содержание в воде свободного хлора, хлорноватистой кислоты, гипохлорид-ионов и хлораминов. При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней йодида калия все перечисленные вещества выделяют йод. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Содержание "активного хлора" выражают в мг/ $дм^3$ в пересчете на хлор

2. РЕАКТИВЫ

2.1 Уксусная кислота ледяная, 1М раствор.
Разбавляют 57 $см^3$ ледяной уксусной кислоты дистиллированной водой до 1 $дм^3$
2.2. Йодид калия.
2.3. Ацетат натрия, 1М раствор.
Растворяют 131 г. ацетата натрия $CH_3COONa \times 3\ H_2O$ в дистиллированной воде и доводят обьем до 1 $дм^3$.
2.4. Тиосульфат натрия, 0,01 М раствор.
Растворяют 2,5 г $Na_2S_2O_3 \times 5\ H_2O$ в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде, добовляют 0,2 г Na_2CO_3 и доводят обьем до 1 $дм^3$. Титр или поправку раствора определяют по основному раствору бихромата одинаковой нормальности / см."кислород"/.
2.5. Крахмал 0,5%-ный раствор /приготовление см. "кислород" /
2 6 Уксусно-ацетатный буферный раствор /pH=4,5/
Смешивают 102 $см^3$ 1М раствора уксусной кислоты и 98 $см^3$ 1М раствора ацетата натрия.Обьем полученного раствора доводят дистиллированной водой до 1 $дм^3$
Все реактивы используемые для испытания должны быть квалификации чистые для анализа.

3. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В коническую колбу вносят 0,5 г. йодида калия, наливают 100-200 $см^3$ анализируемой воды и добавляют 5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Через 5 мин Оттитровывают выделившийся йод 0,01 М раствором тиосульфата натрия Титрование проводят на белом фоне до получения светло-желтой окраски. Затем добавляют около 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновенияя синего окрашивания.

Если анализируемая вода содержат большие количество нитратов, гексацианоферратов (III) или меди (II) и железа (III), то вместо уксусной кислоты прибовляют уксусно- ацетатный буферный раствор по 6 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ анализируемой воды. В тех случаях, когда щелочностъ воды превышает 4 мг-экв на 1 $дм^3$, количество прибавляемого буферного раствора пропорционально увеличивает (по 1,5 $см^3$ на каждый 1 мг-экв/$дм^3$ щелочности)

5. РАСЧЕТ

Содержание "активного хлора" X в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = a \times к \times 0{,}355 \times 1000 / V,$$

где а- объем раствора тиосульфата натрия, израсходнного на титрование, см^3

к - поправочный коэффициент для приииведения концентрации раствора тиосулъфата натрия к точно 0,01М

V- обьем исследуемой воды, см^3

0,335- количество хлора, эквивалентное 1 см^3 0,01М раствор тиосулъфата натрия, мг

Şeful laboratorului Gh. Copacinschi

Şeful laboratorului ATE Bălţi E. Scurtu

Şeful secţiei analiza apei A. Prisăcaru

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ *5815

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION
ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION
МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ

КАЧЕСТВО ВОДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ В КИСЛОРОДЕ ПОСЛЕ *n*—ДНЕЙ (БПК*n*)

МЕТОД РАЗБАВЛЕНИЯ И ПОСЕВА

Первое издание

Цена 9 коп.

Группа Л09

УДК 543.3 : 577.121.7 Рег. № ИСО 5815—83(Е)

Дескрипторы: вода, качество, определение, кислород, раствор, исследованные результаты

1987

ПРЕДИСЛОВИЕ

Международная организация по стандартизации (ИСО) представляет собой объединение национальных организаций по стандартизации (комитеты — члены ИСО). Разработка международных стандартов осуществляется техническими комитетами ИСО. Каждый комитет-член может принимать участие в работе любого технического комитета по интересующему его вопросу. Правительственные и неправительственные международные организации, сотрудничающие с ИСО, также принимают участие в этой работе.

Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, перед утверждением их Советом ИСО в качестве международных стандартов направляются на рассмотрение всем комитетам-членам.

Международный стандарт ИСО 5815 разработан Техническим комитетом ИСО/ТК 147 «Качество воды» и разослан комитетам-членам в сентябре 1982 года.

Его одобрили следующие комитеты-члены:

Австралия
Австрия
АРЕ
Бельгия
Великобритания
Венгрия
Дания
Индия
Ирак
Иран
Ирландия
Испания
Италия
Канада
КНДР
КНР
Мексика
Нидерланды
Новая Зеландия
Норвегия
Польша
Румыния
СССР
США
Финляндия
Франция
ФРГ
Чехословакия
Швейцария
Швеция
ЮАР
Южная Корея
Япония

Все комитеты-члены одобрили настоящий документ.

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ В КИСЛОРОДЕ ПОСЛЕ n-ДНЕЙ (БПКn)

Метод разбавления и посева

Water quality. Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD n). Dilution and seeding method

Рег. № ИСО 5815—83

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий международный стандарт устанавливает метод эмпирического и стандартного определения биохимической потребности в кислороде, содержащемся в воде, путем разбавления и осеменения микроорганизмами.

Метод применим для всех вод, имеющих биохимическую потребность в кислороде больше, или равную 3 мг/дм³ кислорода и не превышающую 6000 мг/дм³ кислорода. При биохимической потребности в кислороде больше, чем 6000 мг/дм³ кислорода метод еще подходит, но необходимо учитывать ошибки, получаемые в результате разбавлений. Конечный результат обусловлен сочетанием химических и биохимических процессов. Они не носят строго и точно выраженного характера, свойственного, например, одному химическому процессу. Тем не менее, они обеспечивают получение индекса, с помощью которого можно оценить качество воды.

На результаты исследования может влиять наличие различных веществ. Токсичные для микроорганизмов вещества, например, бактерициды, токсичные металлы или свободный хлор будут препятствовать биохимическому окислению. Наличие водорослей или нитрифицирующих микроорганизмов может привести к искусственно завышенным результатам.

2. ССЫЛКИ

ИСО 5813. Качество воды. Определение растворенного кислорода. Иодометрический метод.

ИСО 5814. Качество воды. Определение растворенного кислорода. Метод электрохимического датчика[1]

ИСО 6107/2. Качество воды. Словарь. Часть 2.

---

[1] В настоящее время в стадии проекта.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) — концентрация по массе растворенного кислорода, потребляемого при специфических условиях биологическим окислением органического и/или неорганического вещества в воде. (Определение взято из ИСО 6107/2)

Для настоящего международного стандарта термин «биологическое окисление» применяется для обозначения биохимического окисления

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Нейтрализация исследуемой пробы воды и ее разбавление различными объемами разбавляющей воды с большим содержанием растворенного кислорода, осемененной аэробными микроорганизмами с неингибирующими добавками или без них в зависимости от требований. Инкубация в течение определенного периода *n*-дней, в темном месте, при контрольной температуре, в полностью заполненной и закрытой пробкой склянке. Определение концентрации растворенного кислорода до и после инкубационного периода. Расчет массы, поглощенной из дм³ воды кислорода.

Одновременное проведение проверочного испытания на стандартном растворе глюкозы и глутаминовой кислоты.

5. РЕАКТИВЫ

При анализе применять реактивы только известного аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты (вода, дистиллированная в полностью стеклянном приборе или деминерализованная вода).

Вода не должна содержать более 0,01 мг/дм³ меди и не должна содержать хлор, хлорамины, каустическую соду, органические вещества и кислоты.

5.1 Осемененная вода

Если исследуемая проба не содержит в достаточном количестве адаптированных микроорганизмов, то следует использовать осемененную разбавляющую воду, полученную следующим образом:

а) Городские сточные воды, взятые из магистрального коллектора сточных вод или из канализационной трубы жилой зоны, свободной от характерных промышленных загрязнений. Эту воду следует декантировать перед использованием.

б) добавляют 100 г [illegible] дной почвы на 1 дм³ воды. После [illegible] отстаивания в [illegible] воды [illegible] дм³ ду

в) речная или озерная вода, содержащая городские сточные воды

г) частично очищенные сточные воды из очистных сооружений;

д) вода, взятая из ближнего бьефа или вода, содержащая микроорганизмы, адаптированные к исследуемой воде и культивированные в лаборатории (в случае с промышленными частично очищенными сточными водами, содержащими трудно разлагающиеся вещества)

5.2. Солевые растворы

Эти растворы будут стабильны. В течение 1 мес их следует хранить в стеклянных бутылях в темном месте и заменять при первом признаке появления осадка или биологического роста.

5.2.1. *Фосфат буферный раствор*

Растворяют 8,5 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4), 21,75 г двузамещенного фосфорнокислого калия (K_2HPO_4) 33,4 г гептагидрата двузамещенного фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) и 1,7 г хлористого аммония (NH_4Cl) в приблизительно 500 см³ воды. Разбавляют до 1000 см³ и перемешивают.

pH этого буферного раствора должен быть 7,2 без дальнейшего доведения.

5.2.2 *Раствор гептагидрата сернокислого марганца, 22,5 г/дм³*

Растворяют 22,5 г гептагидрата сернокислого марганца ($MnSO_4 7H_2O$) в воде Разбавляют до 100 см³ и перемешивают

5.2.3. *Раствор хлорида кальция, 27,5 г/дм³*

Растворяют 27,5 г безводного хлорида кальция ($CaCl_2$) (или эквивалент, если используется гидрат хлорида кальция) в воде Разбавляют до 1000 см³ и перемешивают

5.2.4. *Раствор гексагидрата хлорида железа (III); 0,25 г/дм³*

Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа (III) ($FeCl_3 6H_2O$) в воде Разбавляют до 100 см³ и перемешивают

5.3 Разбавляющая вода

Добавляют к приблизительно 500 см³ воды 1 см³ каждого раствора соли (пп 5.2.1—5.2.4) Разбавляют до 1000 см³ и перемешивают Полученный таким образом раствор доводят до температуры 20 С и хранят при этой температуре Аэрировать в течение 1 ч, принимая все меры предосторожности от загрязнения, особенно, чтобы при добавлении органического вещества, окисляющих и восстанавливающих веществ или металлов[1] можно было ручаться, что концентрация растворенного кислорода была 8 мг/дм³

Уменьшение кислорода в таком растворе не должно превышать 0,2 мг/дм³ через 5 дней

---

[1] Рекомендуется применять сосуд с сжатым воздухом или компрессор в [illegible] и не загрязняющие жидкости и компрессоры с [illegible] фильтры и ловушки [illegible]

Данный раствор используют в течение 6 ч

5.4 Разбавляющая вода осемененная микроорганизмами

В зависимости от источника воды и при необходимости добавляют от 1,0 до 50 см³ воды, осемененной микроорганизмами (п. 5.1) на дм³ разбавляющей воды (п. 5.3). Полученную таким образом разбавляющую воду, осемененную микроорганизмами хранят при температуре 20°С и используют сразу же до истечения 6 ч

Уменьшение кислорода (5 дней, 20°С) в разбавляющей воде, затравленной микроорганизмами, должно составлять от 0,3 до 1 мг/дм³.

5.5. Раствор соляной кислоты (HCl), например 0,5 моль/дм³.

5.6. Раствор гидроокиси натрия (NaOH), например 20 г/дм³.

5.7. Раствор сульфита натрия (Na_2SO_3), например 63 г/дм³.

5.8 Стандартный раствор глюкозо-глутаминовой кислоты

Высушивают в течение 1 ч при 103°С некоторое количество обезвоженной глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) и некоторое количество глутаминовой кислоты ($HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHNH_2\text{-}COOH$). Отвешивают (150±1) мг каждой, растворяют в воде, разбавляют до 1000 см³ и перемешивают.

Этот раствор готовят непосредственно перед использованием

6. ПРИБОРЫ

Используемая стеклянная посуда должна быть совершенно чистой, незагрязненной адсорбированными токсичными или биодеградируемыми соединениями, ее следует беречь от загрязнения

Н пользуется обычное лабораторное оборудование, оборудование указанное в пп 6.1—6.5

6.1 Термостатные колбы, узкогорлые, вместимостью 130—350 см³ с притертыми стеклянными пробками, желательно с прямыми краями

Лучше всего использовать колбы, вместимостью 250 см³

6.2 Термостат способный поддерживать $t = (20 \pm 1)$ °С

6.3 Оборудование для определения концентрации растворенного кислорода

6.4 Сосуд для охлаждения (от 0 до 4°С) для транспортировки [illegible] колб

6.5 Сосуд для разбавления — закрытая пробкой стеклянная [illegible] с точностью до миллилитра, вместимость [illegible] от объема разбавляющей пробы

[illegible]

Рекомендуемые разбавления для определения БПК

Предполагаемая БПК мг/дм³	Фактор разбавления	Результат округления	Обычно применяемые для вод типа [1]
От 3 до 6	Между 1 и 2	0,5	Р
» 4 » 12	2	0,5	БО, Р
» 10 » 30	5	0,5	Р, БО
» 20 » 60	10	1	БО
» 40 » 120	20	2	ОС
» 100 » 300	50	5	ОС, С
» 200 » 600	100	10	ОС, С
» 400 » 1200	200	20	ЗС, С
» 1000 » 3000	500	50	ЗС
» 2000 » 6000	1000	100	ЗС

[1] Р — речная вода;

БО — биологически очищенные сточные воды.

ОС — осветленные сточные воды или слегка загрязненные промышленные, частично очищенные сточные воды,

С — сырая сточная вода;

ЗС — сильно загрязненные промышленные сточные воды

7. ХРАНЕНИЕ ПРОБЫ

До начала проведения исследования пробу хранят при температуре (0—4)°С в герметично закрытой склянке. Начинать определение БПК как можно быстрей в течение 24 ч после отбора пробы.

Пробы могут храниться, если их держать в сильном холоде.

8. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

8.1 Подготовительные работы

8.1.1 Если pH пробы не находится в диапазоне 6—8, [illegible] нейтрализовать пробу, отобрав небольшой объем для нейтрализации, используя для этого раствор соляной кислоты (п. 5.5) или раствор гидроокиси натрия (п. 5.6). Не обращать внимания на осадок, который может образоваться.

8.1.2 *Присутствие свободного и/или связанного хлора*

Нейтрализовать свободный и/или связанный хлор, находящийся в пробе, добавлением нужного объема раствора сульфита натрия (п. 5.7). Стараться не добавлять раствор в избытке.

Метод определения свободного и/или связанного хлора будет представлен в [illegible] стандарта.

8.1 Приготовление исследуемых растворов

Довести исследуемую пробу до температуры около 20°С и [illegible] в наполовину наполненном сосуде таким образом, чтобы исключить перенасыщение кислородом.

[illegible] известный объем пробы в сосуд для разбавления [illegible] разбавлять ее или разбавляющей водой (п. 5.3), или [illegible] водой, засемененной микроорганизмами (п. 5.4) и [illegible] перемешать. Стараться чтобы не попадали пузырьки [illegible]

[illegible] фактор разбавления больше, чем 100, то разбавление [illegible] лучше выполнять в два или несколько этапов. Если необходимо [illegible] подавление нитрификации, добавлять реактив АТМ или TCMP.

Примечания:

Величина разбавления должна быть такой чтобы после выдерживания [illegible] стационная концентрация растворенного кислорода была бы между [illegible] двумя из этих величин.

[illegible] выбор [illegible] разбавлений изменяя их в геометрической [illegible] различных разбавлений с учетом возмож[illegible]

[illegible] информацию могут дать определения общей [illegible] кислорода (ТОК) и химической потребности кислорода (ХПК) с [illegible]

[illegible] отбирать репрезентативные пробы.

8.2 Холостой опыт

[illegible] холостой опыт параллельно с определением, используя разбавляющую воду, затравленную микроорганизмами (п. 5.4).

8.3 Определение

[illegible] каждом разбавлении (см. п. 8.2) заполнять две термостатируемые [illegible] (п. 7.1) переливным сифоном, опуская его до дна [illegible]

[illegible] Закрыть колбы пробками.

[illegible] на две группы так, чтобы в каждой была [illegible] разбавленным содержанием и одна колба с холостым [illegible] (см. п. 8.2).

[illegible] поместить в термостат (п. 6.2) и оставить [illegible] требуемое количество дней.

[illegible] концентрацию растворенного кислорода в начале [illegible] времени в каждом разбавленном образце и в соответству-

---

[illegible] для [illegible] кислорода веществ, расходующих только органический [illegible] процесс нитрификации подавляют [illegible] Для этого добавляют 2 см³ [illegible] (АТМ) ($C_7H_6N_2S$) на дм³ разбавленной [illegible] 2-хлоро-6-трихлорометилпиридина [illegible] натрия ($NaClO_3$), таким [illegible] ТСМР на большой пробе составляла около

ющем холостом опыте другой группы склянок, применяя метод, определенный в ИСО 5813 или 5814.

После инкубационного времени (n)[1] определяют концентрацию растворенного кислорода в каждом разбавленном и контрольном растворе серии склянок, помещенных в термостат, используя метод, указанный в ИСО 5813 или 5814.

8.5 Контрольный опыт

Чтобы проверить разбавляющую воду, затравленную микроорганизмами, затравление воды и метод анализа, необходимо выполнить контрольный опыт путем разбавления 20 см³ стандартного раствора глюкозо-глутаминовой кислоты (п. 5.8) до 1000 см³ разбавляющей водой, затравленной микроорганизмами, и провести определение, как описано в п. 8.4.

Полученная величина $БПК_5$ или $БПК_n$ должна находиться в диапазоне 180—230 мг/дм. Если нет, то нужно проверить воду, осемененную микроорганизмами, или метод анализа.

Контрольный опыт выполнять одновременно с исследованием проб.

9. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Определить среди исследуемых растворов тот, для которого выполнимы следующие условия:

$$\frac{c_1}{3} \leqslant (c_1 - c_2) \leqslant \frac{2\,c_1}{3},$$

где c_1 — концентрация растворенного кислорода одного из исследуемых растворов в начале отсчета времени, мг/дм³; c_2 — концентрация растворенного кислорода этого же раствора через n-дней, мг/дм³.

9.2 Биохимическая потребность в кислороде через n-дней ($БПК_n$), выраженная в миллиграммах кислорода на литр, определяется по уравнению

$$БПК_n = \left[(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_c}{V_t}(c_3 - c_4)\right] \cdot \frac{V_t}{V_c},$$

где c_1 и c_2 определяют по п. 9.1, c_3 — концентрация растворенного кислорода холостого раствора в начале отсчета времени, мг/дм³, c_4 — концентрация растворенного кислорода, мг/дм³ холостого раствора через n-дней; V_c — объем пробы, использованный для приготовления исследуемого раствора, см³, V_t — общий объем этого исследуемого раствора, см³.

Если несколько растворов попадают в нужный диапазон, вычисляют средний результат для этих разбавлений.

---

[1] n — время инкубации в днях, обычно 5—7 дней.

База нормативной документации: www.complexdoc.ru

ГОСТ 27384-2002

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА
Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН УНИИМ, ВНИИстандарт, ГУП МосводоканалНИИпроект, ГУАК Минприроды России, ГУП ЦИКВ, ЗАО «РОСА», Департамент Госсанэпиднадзора Минздрава России, Российская ассоциация водоснабжения и водоотведения, НПО «Тайфун» ИЭМ ЦММ, Уфаводоканал, ВСЕГИНГЕО, НИИ экологии и гигиены окружающей среды им. А.М. Сысина

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 3 от 5 апреля 2002 г., по переписке)

За принятие стандарта проголосовали

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт

Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета по стандартизации и метрологии от 12 ноября 2002 г. № 408-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 27384-2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 2004 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 27384-87

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА
Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

Water.
Rates of measurement error of characteristics of composition and properties

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Дата введения 2004-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает нормы погрешности измерений показателей состава и свойств природных, питьевых и сточных вод (далее - вод).

Показатели состава и свойств вод измеряют по методикам выполнения измерений, соответствующим требованиям ГОСТ 8.010*.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.010-90* Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 17.1.1.01-77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения

ГОСТ 17.1.1.04-80 Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования

ГОСТ 19179-73 Гидрология суши. Термины и определения

ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563-96.

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **нормы характеристик погрешности измерений;** нормы погрешности измерений: Характеристики погрешности измерений, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых.

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

В качестве норм погрешности измерений приняты границы допускаемого интервала (нижняя и верхняя), в которых погрешность измерений находится с вероятностью P = 0,95.

3.2 **приписанная характеристика погрешности измерений:** Характеристика погрешности измерений, приписываемая любому результату совокупности измерений, полученному при соблюдении требований стандартизованной или аттестованной методики.

В качестве приписанной характеристики погрешности измерений приняты границы интервала (нижняя и верхняя), в которых погрешность измерений находится с вероятностью P = 0,95.

3.3 **методика выполнения измерений:** Совокупность условий, операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с известной погрешностью.

3.4 **природная вода:** По ГОСТ 19179.

3.5 **питьевая вода:** По ГОСТ 17.1.1.04.

3.6 **сточная вода** (в том числе сточная нормативно-очищенная): По ГОСТ 17.1.1.01.

3.7 **нормативы качества вод;** НКВ: Установленные количественные характеристики показателей качества вод по видам водопользования (предельно допустимые концентрации - ПДК, ориентировочно допустимые уровни - ОДУ, ориентировочно безопасные уровни воздействия - ОБУВ и т. п.).

3.8 **качество вод:** По ГОСТ 27065.

4 Общие положения

4.1 Настоящий стандарт применяют при разработке и пересмотре методик измерений показателей состава и свойств вод, при организации контроля качества вод, оценке состояния измерений в лабораториях, аккредитации лабораторий, а также при метрологическом контроле и надзоре за деятельностью лабораторий, осуществляющих контроль качества вод.

4.2 Приписанные значения характеристик погрешности результатов измерений показателей состава и свойств вод, получаемых с применением методик, соответствующих требованиям ГОСТ 8.010, не должны превышать норм погрешности измерений, приведенных в данном стандарте. При выполнении этого условия для принятия решений по оценке превышения установленных нормативов

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

качества вод (например ПДК) к рассмотрению принимают результаты измерений без учета значений приписанных характеристик погрешности измерений.

4.3 Нормы погрешности измерений установлены для доверительной вероятности P = 0,95 и приведены в относительной форме выражения для диапазонов измеряемых значений показателей состава и свойств вод, включая значения нормативов качества вод.

5 Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств вод на уровне нормативов качества вод

5.1 Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества вод) обобщенных показателей состава питьевой воды, органических и неорганических веществ, а также веществ, поступающих в воду и образующихся в процессе ее обработки, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	**Единица измерения**	**Норматив качества воды, не более**	**Нормы погрешности $\pm \delta_н$, %**
Обобщенные показатели			
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/дм^3	1000	10
Окисляемость перманганатная	мг/дм^3	5,0	30
Нефтепродукты (суммарно)	мг/дм^3	0,1	50
Анионоактивные поверхностно-активные вещества (ПАВ)	мг/дм^3	0,5	30

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Фенольный индекс	мг/дм^3	0,25	20
Неорганические вещества			
Алюминий	мг/дм^3	5,0	30
Барий	мг/дм^3	0,1	30
Бериллий	мг/дм^3	0,0002	50
Бромиды	мг/дм^3	0,2	40
Бор (суммарно)	мг/дм^3	0,5	50
Железо (суммарно)	мг/дм^3	0,3	25
Кадмий (суммарно)	мг/дм^3	0,001	30
Марганец (суммарно)	мг/дм^3	0,1	25
Медь (суммарно)	мг/дм^3	1,0	25
Молибден (суммарно)	мг/дм^3	0,25	25
Мышьяк (суммарно)	мг/дм^3	0,05	30
Никель (суммарно)	мг/дм^3	0,1	25
Нитраты	мг/дм^3	45	15

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Нитриты	мг/дм^3	3,0	25
Перхлораты	мг/дм^3	5,0	40
Ртуть (суммарно)	мг/дм^3	0,0005	50
Свинец (суммарно)	мг/дм^3	0,03	30
Селен (суммарно)	мг/дм^3	0,01	25
Стронций	мг/дм^3	7,0	25
Сульфаты	мг/дм^3	500	10
Фториды	мг/дм^3	1,2 - 1,5	15
Хлораты	мг/дм^3	20	40
Хлориды	мг/дм^3	350	15
Хлориты	мг/дм^3	0,2	40
Хром (шестивалентный)	мг/дм^3	0,05	30
Цианиды	мг/дм^3	0,035	50
Цинк	мг/дм^3	5,0	20
Органические вещества			

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

γ-ГХЦГ (линдан)	мг/дм^3	0,002	50
ДЦТ (сумма изомеров)	мг/дм^3	0,002	40
2,4-Д	мг/дм^3	0,03	40
Четыреххлористый углерод	мг/дм^3	0,006	40
Бензол	мг/дм^3	0,01	50
Бенз(а)пирен	мг/дм^3	0,000005	70
Вещества, поступающие в воду и образующиеся в воде в процессе обработки			
Хлор остаточный свободный	мг/дм^3	0,3 - 0,5	30
Хлор остаточный связанный	мг/дм^3	0,8 - 1,2	25
Хлороформ	мг/дм^3	0,2	30
Озон остаточный	мг/дм^3	0,3	30
Формальдегид	мг/дм^3	0,05	25
Полиакриламид	мг/дм^3	2,0	20
Кремнекислота (по кремнию)	мг/дм^3	10	20
Полифосфаты (по фосфат-иону)	мг/дм^3	3,5	30

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Органолептические показатели			
Мутность	ЕМФ (единицы мутности по формазину)	2,6	20
	или мг/дм (по каолину)	1,5	20
Показатели радиационной безопасности			
Общая α-радиоактивность	Бк/дм^3	0,1	50
Общая β-радиоактивность	Бк/дм^3	1,0	50

5.2 Нормы погрешности измерений (на уровне нормативов качества вод) концентраций химических веществ, которые могут присутствовать в питьевой воде (за исключением указанных в таблице 1), приведены в таблице 2.

Таблица 2

Норматив качества воды, мг/дм^3	**Нормы погрешности ± $\delta_н$, %**
До 0,000005	80
От 0,000005 » 0,00001 включ.	70
Св. 0,00001 » 0,0001 »	60
» 0,0001 » 0,001 »	50
» 0,001 » 0,01 »	40

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

» 0,01 » 0,1 »	30
» 0,1 » 1 »	25
» 1 » 10 »	20
» 10	15

5.3 Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества вод) водородного показателя, жесткости и цветности питьевых, природных и сточных вод, а также неорганических и органических веществ и других обобщенных показателей природных и сточных вод приведены в таблице 3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Таблица 3

Наименование показателя	Норматив качества воды	Нормы погрешности ± $\delta_н$, %
Питьевая, природная и сточная вода		
Водородный показатель, единицы pH*	От 1 до 10 включ.	0,2
Общая жесткость, ммоль/дм^3**	Св. 2	15
Цветность, град	От 1 до 10 включ.	50
	» 10 » 50 »	20
	Св. 50	10

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

Природная и сточная вода		
Азот (суммарно), фосфор (суммарно), нефтепродукты (суммарно), жиры, смолы, масла, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), мг/дм^3	От 0,01 до 0,1 включ.	60
Биохимическое потребление кислорода (БПК); перманганатная окисляемость, бихроматная окисляемость (химическое потребление кислорода, ХПК), мгO_2/дм^3	Св. 0,1 » 1,0 »	50
	» 1,0 » 100 »	40
	» 100	30
* Данные приведены в абсолютной форме. ** В Российской Федерации - ^{0}Ж по ГОСТ Р 52029-2003.		

5.4 Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества вод) показателей состава и свойств природных и сточных вод (за исключением указанных в таблице 3) приведены в таблице 4.

Таблица 4

Норматив качества воды, мг/дм^3	**Нормы погрешности ± $\delta_н$, %**
До 0,00001	80
От 0,00001 » 0,0001 включ.	70
Св. 0,0001 » 0,001 »	60
» 0,001 » 0,01 »	50
» 0,01 » 0,1 »	40

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

» 0,1 » 1 »	35
» 1 » 10 »	30
» 10 » 100 »	25
» 100 » 500 »	20
» 500 » 1000 »	15

6 Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств вод для больших и меньших значений нормативов качества вод

6.1 Нормы погрешности измерений показателя состава и свойств вод, за исключением водородного показателя, общей жесткости и цветности, приведенных в таблице 3, для больших и меньших значений нормативов качества вод (НКВ) приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значение показателя, доли НКВ	**Нормы погрешности измерений***
От 0,01 до 0,05 включ.	2 $\delta_н$
Св. 0,05 » 0,1 »	1,5 $\delta_н$
» 0,1 » 0,5 »	1,2 $\delta_н$

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

» 0,5 »	$\delta_н$
» 5	0,7 $\delta_н$
* Значения $6_Н$ приведены в таблицах 1-4 для соответствующих типов вод.	

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Ключевые слова: нормы погрешности измерений, питьевая вода, природная вода, сточная вода, показатели состава и свойств вод

---

b2Y Разработка и экспертиза бизнес-планов, ТЭО 8 (985) 760 - 61 - 43
Размещение рекламы в документах: reklama.complexdoc.ru

0025748

MINISTERUL ECOLOGIEI ŞI RESURSELOR NATURALE AL REPUBLICII MOLDOVA

MD 2005 mun.Chişinău, str.Cosmonauţilor 9
tel. 20-45-07, tel/fax 22-68-58
E-mail: egreta@mediu.gov.md

МИНИСТЕРСТВО ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

MD 2005 мун.Кишинэу, ул. Космонавтов 9
тел. 20-45-07, тел/факс 22-68-58
E-mail: egreta@mediu.gov.md

24.03.2009 Nr. 01-07/485

La nr. _____ din _____

Asociaţia Întreprinderilor
de alimentare cu
Apă şi Canalizări
„Moldova Apă-Canal"

Prin prezentă Vă expediem copia ordinului nr. 61 din 03.11. 2006 al Ministerului Ecologiei şi Resurselor Naturale „Cu privire la aprobarea Regulamentului de activitate a Centrului Investigaţii Ecologice" şi anexa nr. 2 al ordinului "Lista metodicilor de analiză chimică a apelor naturale şi reziduale, a aerului şi solului".

Totodată Vă informăm că conform pct.4 al ordinului susnumit, ordinul nr. 5 din 17.01.2005, a fost abrogat.

Anexă : 8 file

Viceministru Ion APOSTOL

A . Leahu
24 24 19

25 martie 32

MINISTERUL
ECOLOGIEI
ŞI RESURSELOR NATURALE
AL REPUBLICII MOLDOVA

МИНИСТЕРСТВО
ЭКОЛОГИИ
И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

ORDIN
ПРИКАЗ

«03» noiembrie 2006 Nr. 61

mun. Chişinău

Cu privire la aprobarea
Regulamentului şi metodicilor

În temeiul Hotărârii Guvernului Republicii Moldova nr.77 din 30.01.2004 "Cu privire la aprobarea structurii şi Regulamentului Inspectoratului Ecologic de Stat" cu modificările şi completările ulterioare , Hotărârea Gubernului nr. 363 din 25.06.96 "Privind organizarea activităţii de standardizare şi metrologie", notei explicative a Departamentului Standarde, Metrologie şi Supraveghere Tehnică nr. 16-11-11/46 din 25.09.96 "Privind înregistrarea metodicilor de analiză chimică" , precum şi în scopul asigurării activităţii Centrelor Investigaţii Ecologice ale Agenţiilor Ecologice Chişinău , Bălţi şi Cahul

ORDON:

1. Se aprobă Regulamentul de activitate a Centrului Investigaţii Ecologice (conform anexei 1) şi lista metodicilor de analiză chimică a apelor naturale şi reziduale , a aerului şi solului (conform anexei 2) din 01.11.2006;
2. Inspectoratul Ecologic de Stat va asigura implementarea metodicilor în cadrul Centrelor Investigaţii Ecologice subordonate , va acorda asistenţa tehnico-materială pentru realizarea prevederilor stipulate în Regulamentul aprobat ;
3. Şeful Inspectoratului Ecologic de Stat (N. Alexei) va organiza controlul privind executarea prezentului ordin ;
4. Se abrogă ordinul nr. 5 din 17 ianuarie 2005 al Ministerul Ecologiei şi Resurselor Naturale "Cu privire la aprobarea Regulamentului şi metodicilor".

Ministru Constantin MIHĂILESCU

Elaborat	Gheorghe Copacinschi	
Coordonat:	Petru Silvestru	
	Adrian Panciuc	
	Nicolae Alexei	
	Valentina Ţapiş	

MINISTERUL ECOLOGIEI
SI RESURSELOR NATURALE
INSPECTORATUL ECOLOGIC DE STAT
Intrare nr. 1099
06 11 2006

Anexa nr. 2 la ordinul Ministerului Ecologiei şi Resurselor Naturale

LISTA METODICILOR PENTRU EFECTUAREA ANALIZELOR CHIMICE ŞI A DOCUMENTELOR NORMATIVE PRIVIND PRODUSELE SUPUSE ÎNCERCĂRILOR

	În original	**Traducere**
A. 02.01.05	Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. Министерство рыбного хозяйства СССР, Главное управление по охране и воспроизводству рыбных запасов и регулированию рыболовства. Москва 1990г.	Lista generalizată a concentraţiilor maxim admisibile (CMA) şi a nivelurilor orientat-inofensive de influenţă (NOII) a substanţelor nocive pentru apa bazinelor piscicole. Ministerul gospodăriei piscicole a URSS, Direcţia generală de protecţie şi reproducţie a rezervelor de peşte şi reglare a pescuitului. Moscova, 1990.
A.02.02.05	Санитарные правила и нормы охраны поверностных вод от загрязнения СанПиН N4630-88	Regulile sanitare şi normele de protecţie a apelor terestre de poluare. СанПиН N4630-88
A.02.03.05	Правила охраны поверхностных вод (Типовое положение). Москва 1988г.	Regulile de protecţie a apelor de suprafaţă (Regulament tip.). Moscova, 1988.
A.02.04.05	Приказ N241 от 24 апреля 1988 г. Показатели качества воды в рыбоводных хозяйствах различных зон рыбоводства	Ordinul nr.241 din 24 aprilie 1988. Indicii calităţii apei în gospodăriile piscicole din diferite zone de piscicultură.
A.02.05.05	Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами.Утверждено зам.министра мелиорации и водного хозяйства СССР И.И.Бородавченко 16 мая 1974г. N 1166.	Regulile de protecţie a apelor de suprafaţă poluate cu ape reziduale. Aprobate de viceministrul meliorației şi gospodăriei apelor a URSS I.I.Borodavcenco la 16 mai 1974, nr.1166.
A.02.06.05	"Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах".Ленинград,Гидрометиоиздат,1987г.	"Culegere de metodici privind determinarea concentraţiilor substanţelor nocive în emisiile industriale". Leningrad, Hidrometeoizdat, 1987
A.02.07.05	Пречень и коды веществ загрязняющих атмосферный воздух.Разработан Институтом охраны природы РФ. С-Петербург, 1995г.	Lista şi codurile substanţelor nocive care poluează aerul atmosferic. Elaborată de Institutul protecţia naturii din FR, S-Petersburg 1995.
A.02.08.05	Санитарные правила охраны атмосферного воздуха населеных мест. Москва, 1991 .	Regulile sanitare de protecţie a aerului atmosferic din localităţi. Moscova, 1991.
A.02.09.05	Инструкция по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Ленинград 1991	Instrucţiunea privind inventarierea emisiilor substanţelor nocive în atmosferă. Leningrad, 1991.

A.02.10.05	"Regulament provizoriu cu privire la estimarea despăgubirilor pentru prejudiciile cauzate mediului" Monitorul oficial nr. 112,114 05.09.2000	Временное Положение об оценке ущерба нанесённого Окружающей Среде. "Monitorul oficial" nr. 112-114 din 5.09.2000
A.02.11.05	"Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде".Москва.1988.	"Indicaţii metodice privind determinarea microcantităţilor de pesticide în produsele alimentare, furaje şi mediu extern". Moscova, 1988.
A.02.12.05	"Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны".Москва 1988.	"Indicaţii metodice privind măsurarea concentraţiilor substanţelor nocive în aerul din perimetrul zonei de lucru", Moscova, 1988.
A.02.13.05.	"Методические указания на методы определения вредных веществ в воздухе". Москва. 1979. Министерство здравохранения СССР	"Indicaţii metodice privind metode de determinare a substanţelor nocive în aer". Moscova, 1979. Ministerul sănătăţii a URSS.
A.02.14.05.	"Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны".Москва 1983. Министерство здравохранения.	"Indicaţii metodice privind măsurarea concentraţiilor substanţelor nocive în aerul din perimetrul zonei de lucru", Moscova, 1983. Ministerul sănătăţii.
A.02.15.05	"Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах". Ленинград Гидрометиоиздат ,1987.	Culegere de metodici privind determinarea concentraţiilor substanţelor nocive în emisiile industriale". Leningrad, Hidrometeoizdat, 1987.
A.02.16.05	Газохроматографическое определение в воздухе вредных летучих веществ-компонентов, органических растворотелей и лакокрасочных материалов, применяемых в мебельном производстве." Москва 1990 Министерство лесной промышленности.	"Determinarea gazocromatografică în aer a substanţelor nocive volatile, dizolvanţilor organici şi a vopselelor cu lac, utilizate în producerea mobilei". Moscova, 1990. Ministerul industriei de producere a lemnului.
A.02.17.05	Судебно-экспертное исследование светлых нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии. Баку.1981.Министерство юстиции Азерб.ССР.	Examinarea judiciară şi de expertiză a produselor petroliere prin metoda cromatografiei gazolichide. Bacu,1981. Ministerul justiţiei al RSS Azerbaidjan.
A.02.18.05	Справочник. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Том 2. Москва. 1992.	Ghid. Metodele de determinare a microcanţităţilor de pesticide în produsele alimentare, furaje şi mediul extern". Vol.2. Moscova, 1992.

		APA
APA 01.01.05	Методы отбора, консервации и хранения проб.	Metode privind prelevarea, conservarea şi păstrarea probelor.
APA 02.01.05	Биохимическое потребление кислорода БПК $_5$.	Determinarea consumului biochimic de oxigen. CBO_5
APAa 02.02.05	ХПК .Бихроматный метод определения (Арбитражный метод)	CCO. Metoda bicromatică de determinare a consumului chimic de oxigen.(Metodă de arbitraj)
APAв 02.02.05	ХПК .Бихроматная окисляемость.	CCO. Oxidabilitatea bicromatică.
APA 02.03.05	Аммиак. Фотометрическое определение с реактивом Несслера	Amoniac. Determinarea fotometrică cu reactivul Nessler
APA 02.04.05	Нитриты. Фотометрическое определение с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином (реактивом Грисса)	Nitriţii. Determinarea fotometrică cu acidul sulfanilic şi alfa-naftilaminul. (Reactiv Gris)
APA 02.05.05	Нитраты. Фотометрическое определение с салицилатом натрия.	Nitraţi. Determinarea fotometrică cu salicilatul de sodiu.
APA 02.06.05	Растворенный кислород. Определение иодометрическим методом.	Oxigenul dizolvat. Determinarea iodometrică .
APA 02.07.05	Концентрация ионов водорода. Определение электрометрическим методом.	Concentraţia ionilor de hidrogen. Determinarea prin metoda electrometrică
APA 02.08.05	Взвешенные вещества. Определение содержания фильтрованием через беззольный бумажный фильтр.	Substanţe suspendate .Determinarea cu hîrtie de filtru cu banda albă.
APA 02.09.05	Сухой остаток.	Rezidiu uscat.
APA 02.10.05	Нефтепродукты. Колоночная хроматография с весовым окончанием.	Produsele petroliere. Determinarea produselor petroliere la coloana cromatografică prin metoda gravimetrică.
APA 02.11.05	Нефтепродукты в сточных водах. Определение содержания методом инфракрасной спектрофотометрии	Produsele petroliere în apele reziduale. Determinarea prin metoda spectrofotometriei infraroşii.
APA 02.12.05	Жиры и мыла.	Grăsimi şi săpun.
APA 02.13.05	Тензиды анионоактивные. Фотометрическое определение с метиленовым синим.	Detergenţi anionoactivi. Determinarea fotometrică cu metilen albastru.
APA 02.14.05	Хлориды. Аргентометрическое определение	Cloruri. Determinarea prin metoda argentometrică
APA 02.15.05	Сульфаты. Обьёмное определение с нитратом свинца	Sulfaţii. Determinarea cantitativă cu nitrat de plumb.

APA 02.16.05	Общая жесткость. Опредсление комплексонометрическим методом.	Duritatea totală. Determinarea prin metoda complexonometrică.
APA 02.17.05	Кальций. Комплексонометрическое определение.	Calciu. Determinarea complexonometrică.
APA 02.18.05	Ортофосфаты. Фотометрическое определение.	Ortofosfaţi. Determinarea fotometrică .
APA 02.19.05	Общий фосфор. Фотометрическое определение (после термической деструкции)	Fosfor total. Determinarea fotometrică (după distrucţia termică)
APA 02.20.05	Железо. Фотометрическое определение с сульфосалициловой кислотой	Fierul. Determinarea fotometrică cu acidul sulfosalicilic.
APA 02.21.05	Медь. Фотометрическое определение с диэтилкарбаматом натрия и крахмалом.	Cupru. Determinarea cu dietilditiocarbonat de sodiu şi amidon.
APA 02.22.05	Никель. Фотометрическое определение с диметилглиоксимом.	Nichel. Determinarea fotometrică cu dimetilglioxim.
APA 02.23.05	Натрий. Пламенно-фотометрическое определение.	Sodiu. Determinarea la fotometru cu flacără .
APA 02.24.05	Калий. Пламенно-фотометрическое определение.	Potasiu. Determinarea la fotometru cu flacără .
APA 02.25.05	Хром. Фотометрическое определение с дифенилкарбазидом	Crom. Determinarea fotometrică cu difenilcarbazid.
APA 02.27.05	Цинк. Фотометрическое определение с дитизином.	Zinc. Determinarea fotometrică cu ditizonă .
APA 02.28.05	Scurgeri de ape meteorice.Prelevarea şi analiza probelor	Метеостоки. Отбор и анализ проб.
APA 02.29.05	Ионы аммония и аммиак. Титрометрическое определение.	Ionii de amoniu şi amoniac. Metoda titrometrică.
APA 02.30.05	Медь. Фотометрическое определение с применением диэтилкарбамата натрия и хлороформа.	Cupru. Metoda fotocolorimetrică cu dietiltiocarbamat de sodiu şi cloroform.
APA 02.31.05	Сульфаты. Гравиметрическое определение.	Sulfaţi. Metoda gravimetrică.
APA 02.32.05	Determinarea amoniacului (NH_3) în apele naturale şi reziduale.	Определение аммиака (NH_3) в поверхностных и сточных водах.

aer

	În original	Перевод
AER 02.01.05	Методика гравиметрического определения концентрации пыли в системах вентиляционных установок.	Metodica de determinare gravimetrică a concentrației pulberilor în sisteme de ventilare.
AER 02.02.05	Методика определения оксидов азота, оксида углерода и диоксида серы в промышленных выбросах в атмосферу.	Metodica de determinare a concentrației oxizilor de azot, oxidului de carbon, bioxidului de sulf în emisiile industriale în atmosferă.
AER 02.03.05	Методика определения концентрации загрязняющих веществ с помощью газоанализатора УГ-2.	Metodica de determinare a concentrației substanțelor nocive cu ajutorul gazoanalizatorului universal UG-2
AER 02.04.05	Методические указания на фотометрическое определение ванадия и его соединений в воздухе.	Indicații metodice privind determinarea fotometrică a vanadiului şi compuşii lui în aer.

Grupa fizico - chimică

	În original	Перевод
F/C 02.01.05	Методика газохроматографического определения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена (перхлорэтилена) в воздухе рабочей зоны.	Metodica determinării gazocromatografică a treicloetilenei şi percloretilenei în aerul din perimetrul zonei de lucru.
F/C 02.02.05	Методика газохроматографического определения формальдегида в воздухе.	Metodica determinării gazocromatografică a aldehidei formice în aer.
F/C 02.03.05	Методика газохроматографического определения вида и товарной марки бензина.	Metodica determinării gazocromatografică a tipului şi cifrei octanice a benzinei.
F/C 02.04.05	Методика газохроматографического определения вредных летучих органических веществ в воздухе рабочей зоны.	Metodica determinării gazocromatografică a substanțelor organice volatile nocive în aerul din perimetrul zonei de lucru.
F/C 02.05.05	Методика газохроматографического определения концентрации бензина в воздухе.	Metodica determinării gazocromatografică a concentrației de benzină în aer.
F/C 02.06.05	Методика газохроматографического определения уксусной кислоты и метанола в воздухе рабочей зоны.	Metodica determinării gazocromatografică a acidului acetic şi metanolului în aerul din perimetrul zonei de lucru.
F/C 02.07.05	Методика газохроматографического определения фосфорорганических пестицидов.	Metodica determinării gazocromatografică a pesticidelor fosfororganice.
F/C 02.08.05	Методика газохроматографического определения	Metodica determinării gazocromatografică a cantităților remanente a

	остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения в воде при совместном присутствии.	pesticidelor clororganice şi a produselor lor de descompunere în apă în prezenţa în lor comună.
F/C 02.09.05	Методика определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов в почве методом газожидкостной хроматографии.	Metodica determinării gazocromatografică a cantităţilor remanente a pesticidelor clarorganice în sol în prezenţa lor comună.
F/C 02.10.05	Методика определения тяжелых металлов (медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, свинец, железо) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.	Metodica determinării metalelor grele (cupru, zinc, nichel, cadmiu, cobalt, plumb, fier) prin metoda spectrofotometrici cu absorbţie atomică.

sol

	În original	Перевод
SOL 02.01.05	Определение гигроскопической воды	Determinarea apei higroscopice.
SOL 02.02.05	Определение обменного натрия на пламенном фотометре с вытеснением аммонийным ионом ацетата аммония.	Determinarea Na absorbit la fotometru cu flacără prin substituirea cu acetat de amoniu.
SOL 02.03.05	Трилонометрический метод определения обменных катионов кальция и магния.	Determinarea cationilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} absorbit prin metoda trilonometrică.
SOL 02.04.05	Определение аммония в почве колометрическим методом с реактивом Несслера.	Determinarea amoniului NH^{+}_{4} în sol cu reactivul Nesler prin metoda colorimetrică.
SOL 02.05.05	Определение подвижных форм азота в почве в форме нитратов дисульфофеноловым методом	Determinarea formelor libere de azot din sol în formă de nitrati folosind acidul disulfofenolic
SOL 02.06.05	Определение углерода перегноя методом И.В. Тюрина.	Determinarea humusului (carbonului organic) prin metoda lui Tiurin.
SOL 02.07.05	Определение фосфора в карбонатных сероземах и каштановых почвах по Б.П.Мачигину.	Determinarea fosforului mobil în soluri după metoda lui Macigin.
SOL 02.08.05	Экспериментальная методика. Определение нефтепродуктов в почве хлороформовой вытяжкой.	Metodă experimentala. Determinarea produselor petroliere în sol cu utilizarea cloroformului.
SOL 02.09.05	Колориметрический метод определения нитритов по Гриссу	Determinarea nitriţilor NO_2 după Griss prin metoda colorimetrică

Sistemul indicării documentelor normative în ecologie

Nr.	Codul	Titlul documentului
1	A. 01. XX - XX	Documente procedură generală
2	A. 02. XX - XX	Documente ale sistemului calității în ecologie
3	A. 03. XX - XX	Documente ale sistemului de certificare în Republica Moldova
4	Aer 01. XX - XX	Documente privind prelevarea probelor de aer
5	Aer 02. XX - XX	Documente privind metodele testării a aerului
6	F/C 01 XX - XX	Documente privind metodele testării a aerului, apei şi solului.
7	Apa 01. XX - XX	Documente privind prelevarea probelor de apa
8	Apa 02. XX - XX	Documente privind testarea apei
9	Sol 01. XX - XX	Documente privind metodele de prelevarea a probelor de sol
10	Sol 02. XX - XX	Documente privind metodele de testare a solului

Sergiu MAŇESCU

Manole CUCU

Mona Ligia DIACONESCU

CHIMIA SANITARĂ A MEDIULUI

Editura medicală

PREFAȚĂ

la ediția a doua

Chimia sanitară a mediului, apărută în 2 volume în anii 1978 (volumul I) și 1982 (volumul II) a dispărut de pe piața cărții științifice fiind se pare utilă celor interesați în problema respectivă. Pentru a veni în ajutorul acelora care nu și-au mai putut-o procura și ne-au solicitat reeditarea lucrării respective ne-am adresat Editurii Medicale care ne-a înțeles și căreia îi aducem mulțumirile noastre cele mai fierbinți.

Volumul de față, puțin modificat față de cele 2 anterioare cuprinde și un nou capitol „Chimia sanitară a solului" care în trecut a făcut parte din volumul II. Am închegat astfel o unitate a principalilor factori de mediu (aer, apă, sol) cu acțiune interdependentă asupra organismului și sănătății și aducând în acest sens o îmbunătățire evidentă, după părerea noastră ucrării în întregul ei.

Redactor responsabil,
Prof. Dr. **Sergiu Mănescu**

INTRODUCERE

Ca ramură a medicinii preventive, igiena se ocupă cu studiul sănătății, urmărind cunoașterea factorilor care condiționează sănătatea. Dintre aceștia factorii de mediu au o pondere din ce în ce mai mare, determinând ceea ce astăzi, în toată lumea, este cunoscut sub denumirea de igiena mediului (hygiéne du milieu, environmental hygiene *sau* environmental health).

Igiena mediului studiază factorii externi — existenți în afara organismului — în acțiunea lor favorabilă (sanogenă) sau nefavorabilă (patogenă) asupra omului și activității sale (O.N.U., 1972). Factorii de mediu sunt multipli ei însă pot fi grupați în factori fizici, chimici, biologici și sociali.

În cunoașterea acțiunii factorilor chimici și parțial a celor fizici ai mediului, apare indispensabilă determinarea acestora, a nivelului și variațiilor lor în timp și spațiu. Această identificare și cuantificare nu se poate realiza decât prin aplicarea în practica sanitară a unor metode și tehnici de chimie — în primul rând de chimie analitică — care au constituit obiectul chimiei sanitare. Pe măsura diversificării factorilor chimici de mediu și mai ales a diferențierii metodologiei de cercetare a factorilor chimici existenți în mediu, a fost necesară separarea chimiei sanitare în chimie sanitară industrială și chimie sanitară ambientală sau a mediului propriu-zis. Se poate afirma deci că obiectul chimiei sanitare a mediului nu poate fi separat de cel al igienei mediului, putând fi considerat chiar ca parte integrantă a acesteia.

Obiectul chimiei sanitare a mediului s-a adresat în primul moment mai ales factorilor chimici ai mediului natural, dar odată cu dezvoltarea chimiei (industriale) și chimizarea activităților omului modern, cât și mai ales odată cu apariția substanțelor chimice de sinteză, inexistente în natură, obiectul chimiei sanitare a mediului s-a dezvoltat din ce în ce mai mult cuprinzând factorii chimici ai mediului artificial introduși în mediul natural sau cu alte cuvinte a factorilor chimici poluanți.

În decursul timpului chimia sanitară a mediului a câștigat noi valențe adăugând simplei determinări a unor factori chimici de mediu și pe aceea a cunoașterii unor fenomene chimice care au loc în natură între factorii chimici poluanți sau între aceștia și factorii chimici naturali, fenomene care pot avea consecințe dintre cele mai variate asupra cantității, dar mai ales calității și acțiunii asupra organismului uman a factorilor chimici de mediu.

De asemenea, dată fiind acțiunea puternică a acestor factori asupra sănătății omului și a activității sale, chimia sanitară a mediului a cuprins și identificarea acestor poluanți prezenți în organismul uman fie ca atare, fie ca metaboliți rezultați din biotransformarea lor în organismul omului, îmbrățișând astfel unele aspecte de biochimie și toxicologie sanitară.

În fine, dar nu în ultimul rând, chimia sanitară a mediului abordează astăzi o serie de tehnici și tehnologii care au drept scop înlăturarea sau reducerea concentrației unor factori nocivi de mediu, mai ales poluanți (neutralizare, dezinfecție) sau invers creșterea concentrației unor factori favorabili sănătății (fluorizarea).

Din cele arătate se poate constata importanța chimiei sanitare a mediului în realizarea unui mediu sănătos, favorabil organismului uman în transpunerea în practică a cerințelor igienei mediului ca principală ramură a medicinii moderne de ridicare neîncetată a calității vieții (OMS, 1975).

Lucrarea de față reprezintă o primă încercare de a sintetiza o parte a metodelor și tehnicilor de chimie sanitară a mediului cu largă utilizare și aplicabilitate. Metodele prezentate sunt cele uzuale, ușor de abordat și de efectuat de orice laborator, chiar în cazul unui personal redus și a unei dotări medii. Ele nu exclud metodele instrumentale sau automatizate, încă insuficient răspândite și prezentate într-un scurt capitol final, cu care însă pot fi comparabile din punct de vedere al rezultatelor obținute.

Lucrarea s-a limitat la doi factori de mediu — apa și aerul — considerați dintre cei mai importanți și se bazează pe notele primelor cursuri postuniversitare de chimie sanitară a mediului predate în cursul anilor 1974—1976. Fiecare capitol, în afara metodelor propriu-zise, are și o parte introductivă în care se prezintă unele probleme teoretice, inclusiv acțiunea asupra sănătății populației și metodologia de cercetare a factorului respectiv. În final, fiecare capitol se încheie cu modul de exprimare a rezultatelor și interpretarea lor în lumina normelor sanitare existente în țara noastră, pentru fiecare din factorii chimici a căror metode de determinare sunt prezentate anterior.

Lucrarea se adresează în primul rând chimiștilor din rețeaua de medicină preventivă a Ministerului Sănătății, dar în același timp tuturor acelor care au în preocupările lor probleme legate de poluarea și protecția mediului înconjurător și în primul rând a apei și aerului, indiferent de apartenența lor administrativă.

Lucrarea nu are pretenția unei cuprinderi exhaustive nici a factorilor cercetați, nici a metodelor prezentate, având la bază experiența autorilor câștigată de-a lungul timpului și concretizată în programa analitică a cursurilor efectuate la Catedra de igiena mediului din I.M.F. București, aprobată de Ministerul Sănătății și Ministerul Educației și Învățământului. Pornită de la un scop pur didactic, lucrarea păstrează amprenta acestui obiectiv, putând fi amplificată și dezvoltată în viitor, fapt pentru care aducem anticipat mulțumirile noastre tuturor celor care prin observațiile și sugestiile lor vor contribui la perfecționarea acestei prime lucrări de acest gen apărută în țara noastră.

Prof. dr. S. MĂNESCU

TABLA DE MATERII

Pag.

Prefață 3
Cuprins 5
1. *Chimia sanitară a apei* — Sergiu Mănescu, Mona Ligia Diaconescu 13

1.1. Importanța sanitară și economică a apei 13
1.2. Apa în natură 15
1.3. Poluarea chimică a apei 18
1.4. Influența apei asupra sănătății 22
1.5. Clasificarea sanitară a apelor 26
1.6. Metodologia cercetării sanitare a apei 30
1.7. Prelevarea probelor de apă 36
1.7.1. Pregătirea materialului pentru recoltare 36
1.7.2. Tehnica recoltării probelor de apă 36
1.7.3. Conservarea probelor de apă 37
1.7.4. Transportul probelor 38
1.8. Analiza fizico-chimică a apei 39
1.8.1. Determinarea proprietăților organoleptice 39
1.8.1.1. Determinarea mirosului apei 40
1.8.1.2. Determinarea gustului apei 41
1.8.2. Determinarea proprietăților fizice 42
1.8.2.1. Determinarea temperaturii apei 42
1.8.2.2. Determinarea culorii apei 43
1.8.2 2.1. Metoda calitativă 43
1.8.2.2.2. Metoda cantitativă 43
1.8.2.2.3. Metoda prin comparare cu discuri colorate 44
1.8.2.3. Determinarea turbidității apei 45
1.8.2.3.1. Metoda calitativă 45
1.8.2.3.2. Metoda semicantitativă 45
1.8.2.3.3. Metoda cantitativă 45
1.8.2.4. Determinarea suspensiilor totale 46
1.8.2.5. Determinarea sedimentului 48
1.8.3. Determinarea proprietăților fizico-chimice 49
1.8.3.1. Determinarea pH-ului apei 49
1.8.3.1.1. Metoda colorimetrică 50
1.8.3.1.2. Metoda electrometrică cu electrod de sticlă 51
1.8.3.2. Determinarea alcalinității apei 52
1.8.3.3. Determinarea acidității apei 53
1.8.3.4. Determinarea potențialului redox (rH) 54
1.8.3.5. Determinarea reziduului fix 55
1.8.3.6. Determinarea reziduului la 180° 55
1.8.3.7. Determinarea reziduului calcinat 55
1.8.4. Determinarea substanțelor chimice din compoziția naturală a apei . . . 56
1.8.4.1. Anioni 56
1.8.4.1.1. Determinarea bioxidului de carbon din apă 56

Pag.

1.8.4.1.2. Determinarea iodurilor din apă 59
1.8.4.1.3. Determinarea clorurilor din apă 61
1.8.4.1.4. Determinarea sulfaţilor din apă 63
1.8.4.1.5. Determinarea siliciului din apă 68
1.8.4.2. Cationi 69
1.8.4.2.1. Determinarea sodiului din apă 69
1.8.4.2.2. Determinarea potasiului din apă 70
1.8.4.2 3. Determinarea calciului din apă 71
1.8.4.2.4. Determinarea magneziului din apă 72
1.8.4.2 5. Determinarea simultană a calciului şi magneziului în aceeaşi probă de apă 73
1.8.4.2.6 Determinarea durităţii apei 74
1.8.5. Determinarea substanţelor chimice potenţial toxice 77
1.8.5.1. Determinarea arsenului din apă 77
1.8.5 2. Determinarea bariului din apă 79
1.8.5.3. Determinarea cadmiului din apă 80
1.8.5.3.1. Metoda colorimetrică 80
1.8.5.4. Determinarea cianurilor din apă 82
1.8.5.5. Determinarea cobaltului din apă 84
1.8.5.6. Determinarea cromului din apă 85
1.8.5.6.1. Metoda pentru crom hexavalent 85
1 8 5 6.2. Metoda pentru determinarea cromului total 87
1.8.5 6 3. Metoda de determinare a cromului trivalent 87
1.8.5.7. Determinarea fluorului din apă 87
1.8.5.7.1. Metoda colorimetrică cu distilare 88
1.8.5 7.2. Metoda volumetrică 90
1.8.5.8. Determinarea mercurului din apă 91
1.8.5.8 1. Determinarea rapidă a mercurului din apă 94
1.8.5.9. Determinarea plumbului din apă 94
1.8.5.10. Determinarea seleniului din apă 98
1.8.5.11. Determinarea globală a metalelor grele 101
1.8.5.12. Determinarea nitraţilor din apă 102
1.8.6. Determinarea substanţelor chimice indezirabile 104
1.8.6.1. Determinarea aluminiului din apă 104
1.8.6.1.1. Metoda I 104
1.8.6.1.2. Metoda II 105
1.8.6 2. Determinarea cuprului din apă 107
1.8.6.2.1. Metoda colorimetrică cu dibenzilditiocarbamat de zinc 107
1.8.6.2.2. Metoda colorimetrică cu dietilditiocarbamat de sodiu (cupral) 108
1.8.6.3. Determinarea fierului din apă 109
1.8.6.3.1. Metoda colorimetrică cu tiocianat de amoniu 109
1.8.6.3.2. Metoda cu ortofenantrolină 110
1.8.6.3.3. Metoda pentru fierul total 111
1.8.6.3.4. Metoda pentru fier dizolvat 112
1.8.6.3.5. Metoda pentru fierul în suspensie 112
1.8.6.3.6. Metoda pentru fierul bivalent 112
1.8.6.4. Determinarea manganului din apă 112
1.8.6.5. Determinarea zincului din apă 114
1.8.6.5.1. Metoda I 114
1.8.6.5.2. Metoda II 116
1.8.7. Determinarea micropoluanţilor chimici organici 117
1.8 7.1. Determinarea globală a micropoluanţilor organici din apă . . 118
1.8.7.1.1. Metoda carbon-cloroform extract (CCE) 118
1.8.7.2. Determinarea produselor petroliere din apă 118
1.8.7.2.1. Metoda pentru concentraţii mai mari de 1 mg/dm³ . 118
1.8.7.2.2. Metoda pentru concentraţii sub 1 mg/dm³ 119
1.8 7.3. Determinarea detergenţilor din apă 120
1.8.7.3.1. Determinarea detergenţilor anionici 120

Pag.

1.8.7.3 2. Determinarea detergenţilor cationici 121
1.8.7.3.3. Determinarea detergenţilor neionici 122
1.8.7.4. Determinarea fenolilor din apă 124
1.8.7.4.1. Metoda colorimetrică cu piramidon 124
1.8.7.4.2. Metoda distilării 127
1.8.7.4.3. Metoda colorimetrică cu 4-amino-antipirină 127
1.8.7.4.4. Metoda volumetrică 128
1.8.7.5. Determinarea pesticidelor din apă 129
1.8.7.5.1. Determinarea pesticidelor clorurate 130
1 8.7.5.2. Determinarea pesticidelor organo-fosforice 133
1.8.7.5.3. Determinarea nitroderivaţilor din apă 134
1.8.8. Determinarea indicatorilor chimici de poluare a apei 135
1.8.8.1. Determinarea oxigenului dizolvat în apă 135
1.8.8.1.1. Metoda Winckler 136
1.8.8.2. Determinarea deficitului de oxigen din apă 137
1.8.8.3. Determinarea cerinţei biochimice de oxigen din apă (CBO_5 138
1 8.8.4. Determinarea substanţelor oxidabile din apă (CCO) 139
1 8.8.4.1. Metoda cu permanganat de potasiu 139
1 8.8 4.2. Metoda cu bicromat de potasiu 141
1.8.8.5 Determinarea azotului organic din apă 142
1.8.8 6. Determinarea azotului total din apă 143
1.8.8.7. Determinarea amoniacului din apă 144
1.8.8.7.1. Metoda colorimetrică fără distilare 144
1.8.8.7.2. Determinarea amoniacului prin metoda distilării. . . 145
1.8.8.7.3. Determinarea amoniacului prin metoda colorimetrică 146
1.8.8.8. Determinarea nitriţilor (NO_2^-) din apă 147
1.8.8.9. Determinarea fosfaţilor din apă 149
1.8.8.9.1. Metoda rapidă de determinare a fosfaţilor din apă . 150
1.8.8.10. Determinarea hidrogenului sulfurat din apă 152
1.8.8.10.1. Metoda volumetrică 152
1.8.8.10.2. Metoda colorimetrică 153
1 8.8.11. Test de putrescibilitate 154
1.9. Metode de laborator utilizate în dezinfecţia apei 155
1.9.1. Determinarea cerinţei de clor 157
1 9.2 Determinarea clorului activ din substanţa clorigenă 158
1.9.3. Determinarea clorului rezidual 159
1.9.3.1. Metoda iodometrică 159
1.9.3.2. Metoda cu metiloranj 160
1.9.3.3. Metoda cu ortotolidină-arsenit 161
1.10. Exprimarea şi interpretarea rezultatelor 163

2. *Chimia sanitară a aerului* — Manole Cucu, Mona Ligia Diaconescu 169

2 1. Importanţa igienică a aerului 169
2.2. Compoziţia normală a aerului 170
2.3. Poluarea aerului 172
2.3.1. Natura agenţilor poluanţi 172
2.3.2. Sursele de poluare a aerului 174
2.3.3. Factori care influenţează poluarea aerului (fenomenul de poluare şi autopurificare) 179
2.4. Acţiunea poluării aerului asupra sănătăţii populaţiei 182
2.5. Metodologia de cercetare sanitară a poluării aerului 187
2.6. Măsuri privind protecţia aerului din localităţi 194
2.7. Metode de recoltare a probelor de aer 196
2.7.1. Recoltarea în flacoane închise 196
2.7.2. Recoltarea prin aspiraţie 197
2.7.3. Indicaţii generale privind recoltarea aerului pentru analiză 200
2.8. Analiza fizico-chimică a aerului 202
2.8.1. Metode de determinare a compoziţiei normale a aerului 202
2.8 1 1. Determinarea oxigenului din aer 202

Pag.

2.8.1.2. Determinarea bioxidului de carbon din aer 204
2.8.1.2.1. Metoda titrimetrică (Subotin—Nagorski) 204
2.8.1.2.2. Metoda interferometrică 205
2.8.2. Metode de determinare a poluanţilor cu acţiune iritantă 206
2.8.2.1. Determinarea bioxidului de sulf din aer 207
2.8.2.1.1. Metoda colorimetrică 207
2.8.2.1.2. Metoda nefelometrică 209
2.8.2.2. Determinarea bioxidului de azot din aer 210
2.8.2.2.1. Metoda I 211
2.8.2.2.2. Metoda II 212
2.8.2.2.3. Metoda III 213
2.8.2.3. Determinarea aciditătii aerului 214
2.8.2.4. Determinarea oxidanţilor din aer 216
2.8.2.5. Determinarea clorului (Cl_2) din aer 216
2.8.2.5.1. Metoda cu metiloranj 216
2.8.2.5.2. Metoda cu ortotolidină 218
2.8.2.6. Determinarea clorurilor totale din aer 219
2.8.2.7. Determinarea amoniacului din aer 220
2.8.2.8. Determinarea pulberilor totale din aer 222
2.8.2.8.1. Determinarea pulberilor sedimentabile 222
2.8.2.8.2. Determinarea pulberilor în suspensie 223
2.8.3. Determinarea poluanţilor cu acţiune fibrozantă 226
2.8.3.1. Determinarea fierului din aer 226
2.8.3.2. Determinarea bioxidului de siliciu din aer 228
2.8.4. Determinarea poluanţilor cu acţiune asfixiantă 229
2.8.4.1. Determinarea oxidului de carbon din aer 229
2.8.4.2. Determinarea hidrogenului sulfurat şi a sulfurilor din aer . . . 231
2.8.5. Determinarea poluanţilor cu acţiune sistemică 233
2.8.5.1. Determinarea plumbului din aer 233
2.8.5.2. Determinarea fluorului din aer 235
2.8.5.2.1. Metoda I 236
2.8.5.2.2. Metoda II 238
2.8.5.3. Determinarea manganului din aer 239
2.8.5.4. Determinarea mercurului din aer 241
2.8.6. Determinarea poluanţilor cu acţiune cancerigenă 243
2.8.6.1. Determinarea hidrocarburilor policiclice din aer 243
2.8.6.2 Determinarea arsenului din aer 245
2.8.6.2.1. Metoda I 245
2.8.6.2.2. Metoda II 246
2.8.7. Determinarea poluanţilor care provoacă disconfort 248
2.8.7.1. Determinarea acroleinei din aer 248
2.8.7.2. Determinarea mercaptanilor din aer 250
2.8.7.2.1. Metoda I 250
2.8.7.2.2. Metoda II 251
2.8.7.3. Metoda de determinare a formaldehidei din aer 252
2.8.8. Metode indirecte de determinare a poluanţilor din aer 255
2.8.8.1. Determinarea fotochimică a radiaţiilor ultraviolete 255

3. Chimia sanitară a solului — Sergiu Mănescu, Mona Ligia Diaconescu 257

3.1. Proprietăţile fizice ale solului 257
3.1.1. Permeabilitatea pentru aer 257
3.1.2. Permeabilitatea pentru apă 258
3.1.3. Capilaritatea 259
3.1.4. Selectivitatea 259
3.1.5. Temperatura 259
3.2. Compoziţia chimică naturală a solului şi importanţa sa sanitară 260
3.3. Poluarea chimică a solului şi influenţa sa asupra sănătăţii 261
3.3.1. Poluarea organică 261

Pag

3.3.2. Poluarea industrială 263
3.3.3. Poluarea radioactivă 263
3.3.4. Poluarea cu produşi chimici utilizaţi în agricultură 264
3.4. Indicatorii sanitari ai poluării chimice a solului 266
3.4.1. Indicatori direcţi 266
3.4.2. Indicatori indirecţi 268
3.5. Asanarea şi protecţia sanitară a solului 268
3.5.1. Îndepărtarea reziduurilor solide 269
3.5.2. Îndepărtarea reziduurilor lichide 271
3.6. Recoltarea probelor de sol pentru analiză 272
3.6.1. Instrumente utilizate în recoltarea solului 273
3.6.2. Recoltarea probelor de sol 273
3.6.3. Frecvenţa recoltărilor 274
3.6.4. Transportul şi păstrarea probelor 274
3.7. Determinarea proprietăţilor fizice şi mecanice ale solului 274
3.7.1. Determinarea mărimii granulelor din sol 274
3.7.1.1. Determinarea mărimii granulelor de sol prin metoda sitelor . 275
3.7.1.2. Determinarea mărimii granulelor de sol prin metoda sedimentării 276
3.7.2. Determinarea permeabilităţii solului 277
3.7.3. Determinarea capilarităţii solului 278
3.7.4. Determinarea temperaturii solului 279
3.7.5. Determinarea umidităţii solului 279
3.7.5.1. Determinarea umidităţii solului prin metoda gravimetrică . . 280
3.8. Determinarea compoziţiei chimice a solului 281
3.8.1. Determinarea pH-ului din sol 281
3.8.1.1. Determinarea pH-ului din sol prin metoda electrometrică . . 282
3.8.1.2. Determinarea pH-ului din sol prin metoda colorimetrică . . 282
3.8.2. Determinarea componenţilor chimici anorganici din sol 283
3.8.2.1. Grupa cationilor 283
3.8.2.1.1. Determinarea sodiului din sol 283
3.8.2.1.2. Determinarea fierului din sol 284
3.8.2.1.3. Determinarea manganului din sol 286
3.8.2.1.4. Determinarea magneziului din sol 289
3.8.2.1.5. Determinarea calciului din sol 291
3.8.2.1.6. Determinarea amoniacului din sol 293
3.8.2.2. Grupa anionilor 294
3.8.2.2.1. Determinarea arsenului din sol 295
3.8.2.2.2. Determinarea sulfaţilor din sol 296
3.8.2.2.3. Determinarea clorurilor din sol 298
3.8.2.2.4. Determinarea nitraţilor din sol 299
3.8.2.2.5. Determinarea fluorului din sol 302
3.8.2.3. Determinarea plumbului din sol 304
3.8.2.3.1. Metoda colorimetrică pentru determinarea plumbului din sol 304
3.8.2.3.2. Determinarea plumbului din sol prin spectrofotometrie cu absorbţie atomică 306
3.8.3. Determinarea poluanţilor organici din sol 306
3.8.3.1. Determinarea substanţelor organice din sol 306
3.8.3.1.1. Metoda calcinării 307
3.8.3.1.2. Determinarea carbonului organic 307
3.8.3.2. Determinarea azotului total din sol 309
3.8.3.3. Determinarea potenţialului redox al solului 311
3.8.3.3.1. Metoda de determinare *„in situ"* 311
3.8.3.3.2. Metoda de determinare în suspensie apoasă . . . 312
3.8.3.4. Determinarea pesticidelor din sol 313
3.8.3.4.1. Determinarea pesticidelor organoclorurate (HCH şi DDT) din sol 313

Pag.

3.8 3 4 2. Determinarea pesticidelor organofosforice 315
3 8.3.4 3 Determinarea pesticidelor carbamice 316

4. *Metode biochimice utilizate în aprecierea efectului poluanților din mediu asupra organismului* — Mona Ligia Diaconescu 319

4.1. Determinarea sulfiților din sânge 319
4.2. Determinarea fluorului din urină 320
4.3. Determinarea mercurului din urină 322
4.4. Determinarea mercurului din păr 323
4.5. Determinarea plumbului din sânge 323
4.6. Determinarea plumbului în urină 324
4.7. Determinarea enzimei Δ-amino-levulinic dehidraza (ALA—dehidraza) 325
4.8. Determinarea hematocritului (volumul eritrocitelor) 326
4.9. Determinarea acidului Δ-amino-levulinic în urină 327
4.10. Determinarea porfirinelor urinare (coproporfirine și uroporfirine) 328
4.11. Determinarea carboxihemoglobinei 330
4.11.1. Determinarea oxidului de carbon din aerul expirat 332
4.11.2. Metoda E. Wolff 332
4.12. Determinarea hemoglobinei totale 333
4.13. Determinarea methemoglobinei 334
4.13.1. Metoda I 334
4.13 2. Metoda II 335
4 14. Determinarea colinesterazei din sânge 336
4.15. Determinarea cromului din sânge 338
4 16. Determinarea arsenului din păr 339
4 17. Determinarea arsenului din sânge 340
4 18. Determinarea arsenului în urină 341

5. *Metode instrumentale și automate folosite în determinarea poluanților din apă și aer* — Mona Ligia Diaconescu 342

5 1. Spectrofotometria de absorbție 343
5 2. Spectrofotometria în flacără (flamfotometira 345
5 3. Spectrofotometria de absorbție atomică 346
5.4 Polarografia 347
5.5. Metoda ionometrică 347
5.6. Cromatografia în fază gazoasă 348
5.7. Analiza neutronului activat 349
5 8. Metode automate folosite în chimia sanitară 349

Bibliografie 351

1. CHIMIA SANITARĂ A APEI

1.1. IMPORTANȚA SANITARĂ ȘI ECONOMICĂ A APEI

Apa este un factor indispensabil organismului uman. Încă din cele mai vechi timpuri colectivitățile umane s-au dezvoltat de-a lungul râurilor sau pe malul mărilor. Din datele Organizației Mondiale a Sănătății cantitatea minimă de apă necesară organismului uman este de 5 litri pe 24 de ore din care aproximativ 1,5—2 litri o reprezintă apa consumată ca atare. Necesarul fiziologic de apă al unui om adult de greutate normală și în condiții de mediu și activitate obișnuite se consideră a fi de 2,5—3 litri; acest necesar este acoperit, în afara consumului de apă ca atare și arătat mai sus, de apa care intră în constituția diverselor alimente și apa care rezultă din metabolizarea acestora. Nevoile de apă ale organismului cresc însă în condițiile unui mediu ambiant cald sau a unei activități fizice intense, putând atinge 3—5 litri pe zi și chiar mai mult.

La această cantitate care acoperă nevoile pur fiziologice se adaugă însă cantități mult mai mari de apă utilizate de om în diferite alte scopuri. Astfel, pentru nevoile individuale reprezentate de apa utilizată pentru curățenia corporală, omul folosește zilnic aprox. 40 litri de apă, la care se adaugă nevoile gospodărești de pregătire a alimentelor, de întreținere a curățeniei locuinței și îmbrăcămintei și care se cifrează de asemenea la cîteva zeci de litri în 24 de ore. Organizația Mondială a Sănătății consideră ca optim pentru acoperirea acestor nevoi directe ale populației o cantitate de 100 litri pe 24 ore pentru fiecare locuitor, deși în unele orașe din lume această cantitate a fost depășită.

La aceste utilizări se adaugă și acoperirea nevoilor industriale reprezentate de apa folosită ca materie primă, ca solvent sau separator pentru substanțe cu densitate diferită, la spălarea unor produse sau purificarea

altora, la spălarea şi întreţinerea diverselor aparate şi maşini-unelte, ca transportor a unor produse brute, semifinite sau finite sau ca simplă apă de răcire. Toate aceste utilizări la un loc dau naştere unor cantităţi imense de apă, uneori o singură uzină putând consuma o cantitate de apă egală cu aceea a unei colectivităţi de zeci de mii de locuitori (tabelul I).

Tabelul I

Necesarul de apă pentru nevoi industriale

Nr. crt.	*Activitatea depusă*	*litri apă*
1.	pentru o tonă de fontă	15 000 — 45 000
2.	pentru o tonă de oţel	12 000 — 20 000
3.	pentru o tonă de plumb	40 000 — 70 000
4.	pentru o tonă de carne	6 000 — 10 000
5.	pentru o tonă de săpun	10 000 — 20 000
6.	pentru o tonă de zahăr	100 000 — 150 000

În fine, apa este utilizată pentru nevoi agro-zootehince, ca apă de irigaţie sau pentru alimentarea şi îngrijirea animalelor şi adăposturilor acestora. Şi aceste cantităţi de apă sunt destul de mari (tabelul II).

Tabelul II

Necesarul de apă pentru nevoi zootehnice

Nr. crt.	*Felul activităţii*	*litri apă*
1.	adăpatul unei vite mari (fără spălatul grajdului) în medie pe zi	50— 60
2.	adăpatul unei vite mari şi spălatul grajdului în medie pe zi	80—100
3.	adăpatul unei vite mici (fără spălatul grajdului) în medie pe zi	10— 15
4.	adăpatul unei vite mici şi spălatul grajdului în medie pe zi	20— 25

Importanţa apei însă în economia umană este în continuă creştere şi aceasta nu numai în ţările în curs de dezvoltare, dar şi în state înaintate. O statistică O.N.U. arată creşterea consumului de apă în lume, creştere care se produce în progresie geometrică, şi care a dus ca în unele zone ale pământului să se resimtă lipsa de apă. Dacă cu jumătate de secol în urmă această problemă nu apărea decât în puţine zone, în general în deşerturi, în prezent ea este luată în considerare în aproape toate ţările lumii, cu precădere în cele cu densitate crescută a populaţiei şi nivel economic ridicat. Acest fapt a dus la declanşarea de către O.N.U. în anul 1965 a unui studiu internaţional privind resursele de apă ale omenirii cunoscut sub denumirea generală de „decada hidrologică internaţională", la care au participat un mare număr de ţări, inclusiv ţara noastră. Concluziile acestui studiu arată că rezerva de apă a omenirii reprezentată de apele dulci este limitată, dar posibilităţile de cucerire a noi resurse

de apă sunt evidente ; se încadrează aici apele termale de mare profunzime, apele mărilor și oceanelor încă neutilizate, apele provenite din topirea gheţarilor etc. Totodată însă studiul arătat menţionează că prin consumul mare de apă nu se scad de fapt resursele naturale care sunt recuperabile, dar se limitează utilizarea apei reîntoarse în natură datorită poluării resurselor naturale prin apa utilizată și retrocedată. În general, apele utilizate de om, în indiferent care din scopurile arătate mai sus, se încarcă cu diferite elemente fizice, chimice sau biologice cu care vin în contact și pe care le antrenează în apele naturale schimbându-le compoziţia într-o astfel de măsură încât acestea nu mai pot servi utilizărilor la care erau folosite în starea lor naturală. Acest fenomen a fost denumit poluare, în cazul nostru poluarea apei și impietează de fapt cel mai mult asupra utilizării apei, restrângând totodată limitele acesteia și favorizând lipsa de apă a omenirii. De aceea O.N.U. conchide că principala preocupare a societăţii în prezent și viitor va trebui să fie reprezentată de evitarea sau limitarea poluării apei ca primă acţiune de menţinere a actualelor resurse naturale ale omenirii.

1.2. APA ÎN NATURĂ

În mod obișnuit apa se găsește în natură într-un circuit continuu. Astfel, apa de suprafaţă din râuri, fluvii, lacuri, mări și oceane se evaporă trecând în atmosferă sub formă de vapori și este cunoscută sub denumirea de *apă atmosferică*. Sub această formă apa circulă sau este purtată de curenţii de aer, până ajunge în zone cu temperatură mai scăzută, când se condensează și cade la suprafaţa solului sub formă de ploaie, lapoviţă sau ninsoare, formă denumită *apă meteorică*.

O dată ajunsă pe sol apa meteorică dacă întâlnește roci permeabile, le străbate până în momentul când întâlnește un strat impermeabil la nivelul căruia se oprește, formând *apa subterană*, care poate fi de 2 feluri :

— ape cu nivel liber dacă se găsesc în primul strat acvifer, denumite și ape freatice, denumirea utilizată mai ales pentru apele cu nivel liber de mică adâncime și

— ape captive, care se găsesc cuprinse între două straturi impermeabile ; acestea pot fi ascensionale, dacă se ridică până la o cotă situată sub nivelul solului și arteziene, dacă depășesc nivelul solului în care se găsesc.

În circulaţia lor prin sol, apele subterane — de profunzime sau de adâncime cum se mai numesc — pot ajunge la suprafaţă sub formă de izvoare care împreună cu apa meteorică căzută pe soluri impermeabile formează *apa de suprafaţă*. Aceasta la rândul ei se poate prezenta ca apă curgătoare (râuri, fluvii) sau apă stătătoare (bălţi, lacuri). Un loc aparte îl ocupă apa mărilor și oceanelor, care, deși este o apă de suprafaţă, are caracteristici hidrologice și de compoziţie deosebite.

În condiţii naturale, apa nu se găsește niciodată în stare pură. În apă se găsește totdeauna o oarecare cantitate de substanţe chimice dizolvate sau în suspensie. Diversitatea și multitudinea substanţelor care intră

în compoziţia naturală a apei a necesitat clasificarea acestor substanţe în mai multe grupe:

Gaze dizolvate, din care cele mai frecvente sunt: oxigenul, bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat.

— Oxigenul, care se găseşte sub formă dizolvată, este necesar respiraţiei organismelor acvatice prin intremediul cărora se petrec neîncetat o serie de procese chimice aerobe: în absenţa sau carenţa de oxigen iau naştere procese anaerobe.

De fapt bilanţul oxigenului din apă rezultă din jocul — echilibrul dinamic — a două grupe de procese. Un grup este reprezentat de procesele care îmbogăţesc cantitatea de oxigen din apă, iar celălalt din cele care reduc cantitatea de oxigen.

Din primul grup face parte dizolvarea oxigenului atmosferic, proces care depinde de o parte de cantitatea de oxigen dizolvată iar pe de altă parte de temperatura şi presiunea aerului atmosferic, fiind direct proporţional cu presiunea şi invers proporţional cu temperatura. Într-o măsură mai redusă cantitatea de oxigen dizolvată mai este în funcţie şi de suprafaţa de contact a apei cu aerul atmosferic. La aceasta se adaugă oxigenul produs prin fenomenele de fotosinteză prezente în vegetaţia subacvatică, în general de mică profunzime.

Cel de al doilea grup de procese, prin care cantitatea de oxigen este redusă, este reprezentat de consumul acestuia în procesul de transformare şi degradare biochimică a substanţelor organice şi uneori de oxidare a unor elemente minerale (fier, mangan etc.). Aceste procese se desfăşoară mai intens la temperaturi mai ridicate ale apei, de aceea vara bilanţul oxigenului din apele de suprafaţă este mai scăzut decât iarna sau în perioadele reci ale anului. Dealtfel, bilanţul oxigenului dizolvat în apele de suprafaţă este mult mai variabil decât în apele subterane unde, deşi la concentraţii în general mai scăzute, stabilitatea sa este mai mare.

— Bioxidul de carbon reprezintă un alt gaz care în mod obişnuit este dizolvat în apă. Principalele surse de bioxid de carbon din apă sunt reprezentate de respiraţia organismelor acvatice, de procesele biochimice de degradare organică arătate mai sus cât şi de unele procese geochimice rezultate din contactul apei cu solul. Reducerea cantităţii de bioxid de carbon este determinată pe de o parte de trecerea sa în atmosferă, iar pe de altă parte de procesele de fotosinteză a vegetaţiei acvatice.

Bioxidul de carbon din apă suferă însă o serie de combinaţii chimice care determină diversele forme sub care se poate prezenta. În mare bioxidul de carbon se poate găsi sub formă combinată sau legată şi sub formă liberă. Forma legată este reprezentată obişnuit de bioxidul de carbon semicombinat (CO_3H) dar se poate găsi şi ca CO_2 combinat (CO^{--}).. Forma liberă obişnuit reprezintă cantitatea de bioxid de carbon care echilibrează forma bicarbonatată şi împiedică precipitarea acestuia. Uneori însă cantitatea de bioxid de carbon dizolvată este mai mare, ceea ce produce forma agresivă a CO_2 din apă (fig. 1).

— Hidrogenul sulfurat se întâlneşte mai rar în apele naturale şi cu precădere în apele subterane. El are o proveniență telurică fiind legat

de existența unor zăcăminte de sulf, care prin prezența sulfurilor sau sulfaților, și în urma unor procese chimice biogene dau hidrogen sulfurat. În condițiile provenienței sale naturale hidrogenul sulfurat are variații foarte reduse de concentrație și apare ca o caracteristică a apelor cu efecte terapeutice. Totuși, uneori și în cantități reduse, poate să apară și

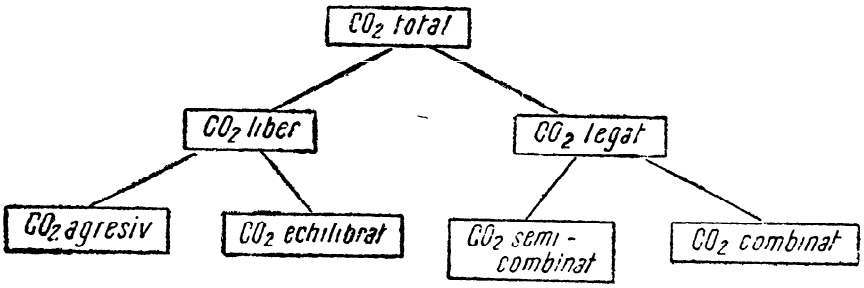


Fig. 1. — Formele de CO_2 din apă.

în apele naturale; cunoașterea acestui fenomen este necesară în caracterizarea generală a unei ape, deoarece, așa cum vom vedea, hidrogenul sulfurat este un indicator de poluare.

Ionii de hidrogen apar și în apa chimic pură, ca urmare a procesului de disociere parțială. Deși apa are o constantă de disociere foarte redusă — la 555 milioane de molecule doar una singură disociază — totuși concentrația ionilor de hidrogen este o caracteristică naturală foarte importantă. Ea determină pH-ul apei, în funcție de care se petrec o serie de procese chimice de la dizolvarea unor substanțe chimice, obișnuit mai mare cu cât apa este mai acidă, și până la desfășurarea diverselor combinații chimice și a proceselor biochimice și fiziologice. În mod obișnuit pH-ul apei naturale este cuprins între 6,5—8,5, având în general tendință spre alcalinitate.

Substanțele minerale din apă sunt elemente deosebit de importante în caracterizarea unei ape. Elementele minerale cele mai frecvente sunt reprezentate de calciu, sodiu, potasiu și magneziu la care se pot adăuga în concentrații mai mici și variații mai mari manganul, cadmiul, nichelul, cobaltul, litiul, bariul și altele. În funcție de combinațiile acestora cu anionii prezenți în apă, din care cei mai frecvenți sunt Cl^-, SO_4^{--}, HCO_3^-, CO_3^{--}, I^- și F^- în concentrații mai reduse, apele naturale pot fi grupate în mai multe categorii: clorurate, sulfurate, bicarbonatate (calcice, magneziene, sodice) etc.

Cantitatea totală de săruri minerale prezente în apă determină gradul de mineralizare a acesteia. Din acest punct de vedere apele naturale se împart în 3 categorii și anume:

— ape slab mineralizate, care au sub 500 mg/dm³;

— ape mineralizate, care au între 500 și 1 000 mg/dm³;

— ape puternic mineralizate, care au peste 1 000 mg/dm³.

În cea mai mare parte sărurile minerale ajung în apă din rocile şi solurile cu care aceasta vine în contact sau pe care le străbate. Din această cauză, în general apele subterane sunt mai mineralizate decât cele de suprafaţă şi cu cât adâncimea stratului acvifer este mai mare, cu atât gradul de mineralizare este mai crescut. Din unele studii efectuate în ţara noastră rezultă că mineralizarea apelor curgătoare de suprafaţă creşte de la munte la şes; în zonele montane predomină mineralizarea bicarbonatat calcică pentru ca zona dealurilor şi colinelor să prezinte mineralizare clorurat sodică. Dealtfel, gradul de mineralizare a apelor de suprafaţă este în funcţie şi de debitul acestora; în perioadele de debit scăzut creşte mineralizarea şi invers. O variaţie în concentraţia sărurilor minerale o suferă şi apele subterane de mică adâncime (freatice) determinată în special de regimul precipitaţiilor.

Substanţele biogene sunt cele legate de activitatea vitală a organismelor acvatice şi care la rândul lor influenţează această activitate. Ele au în general o proveniență biologică rezultând din descompunerea substanţelor organice sub acţiunea enzimatică a microorganismelor. Cele mai frecvente sunt amoniacul, azotiţii, azotaţii şi fosfaţii, dar tot aici pot fi incluşi unii compuşi ai fierului şi siliciului, substanţe cu largă răspândire în natură. Această grupă de substanţe are un mare rol în procesele naturale care se petrec în apă; ele se găsesc deopotrivă atât în apele de suprafaţă, cât şi în cele de profunzime fără a exista o regulă a repartiţiei lor. Totuşi, în apele de suprafaţă concentraţia lor este mult mai variabilă decât în apele subterane unde se menţin la niveluri cvasiconstante.

Substanţele organice se pot găsi sub formă dizolvată, coloidală sau în suspensie şi provin cel mai adesea din dirtrugerea organismelor acvatice animale şi vegetale şi descompunerea acestora, ca şi din unii produşi de metabolism ai acestor organisme, eliminaţi în mediul hidric înconjurător; din aceste considerente substanţele organice se găsesc în general în concentraţii mai ridicate în apele de suprafaţă decât în cele subterane cu excepţia unor zone specifice ca cele petrolifere, carbonifere şi altele în care se găsesc în concentraţii mari, uneori superioare celor din apele de suprafaţă.

1.3. POLUAREA CHIMICĂ A APEI

După definiţia dată de O.N.U., poluarea apei reprezintă modificarea în mod direct sau indirect a compoziţiei normale a acesteia, ca urmare a activităţii omului, într-o astfel de măsură încât impietează asupra tuturor folosinţelor la care apa putea servi în starea sa naturală. Deşi această definiţie nu poate fi considerată completă, totuşi ea prezintă câteva caractere care circumscriu noţiunea de poluare.

În primul rând, arată că poluarea se produce ca urmare a activităţii umane, deşi paralel se utilizează încă şi noţiunea de autopoluare. Autopoluarea reprezintă un fenomen natural şi constă, cel mai frecvent, din distrugerea masivă a florei şi faunei apei, mai ales după perioade de înmulţire intensivă cunoscute sub denumirea de înflorirea apei. Ca urmare

a acestui fenomen apa își crește conținutul în substanțe organice în descompunere cu un consum mare de oxigen și apar unele fenomene de putrefacție și degradare ; tot aici mai poate fi cuprinsă și antrenarea prin apele de șiroire a unor cantități crescute de suspensii de pe sol.

În al doilea rând poluarea nu apare ca fenomen decât în momentul când modificarea produsă în compoziția apei ajunge la împiedicarea folosirii acesteia în diferite scopuri. Acest fapt exclude de la început acele surse de apă care prin caracteristicile lor naturale nu pot servi în anumite scopuri. Totodată însă se precizează că nu orice modificare poate fi considerată ca poluare, ci numai aceea care produce inconveniențe în utilizarea apei sau periclitează sănătatea oamenilor și animalelor. În acest sens, unii cercetători fac diferența între impurificare și poluare, tocmai din punctul de vedere arătat mai sus. Impurificarea corespunde doar modificării compoziției apei și ajunge la poluare când aceste modificări împiedică utilizarea apei. În general însă aceste diferențieri sunt considerate ca speculații lingvistice, termii de poluare și impurificare putând fi considerați ca sinonime.

Factorii care conduc la poluarea apei sunt variați și numeroși, totuși ei pot fi grupați în :

— *factori demografici*, reprezentați de numărul populației dintr-o anumită zonă, observându-se că poluarea e proporțională cu densitatea populației ;

— *factori urbanistici* corespunzători dezvoltării așezărilor umane, care utilizează cantități mari de apă pe care le întorc în natură sub formă de ape uzate intens impurificate ;

— *factori industriali* sau economici reprezentați de nivelul de dezvoltare economică și cu precădere industrială al unei regiuni în sensul creșterii poluării paralel cu creșterea industriei.

Poluarea deși considerată ca fenomen general poate fi diferențiată în mai multe tipuri, grupate astfel :

— *poluarea biologică* — bacteriologică, virusologică și parazitologică — legată în mod direct de prezența omului. Este cel mai vechi tip de poluare cunoscut și apare caracteristic zonelor subdezvoltate sau în curs de dezvoltare ;

— *poluarea fizică* cu precădere cu substanțe radioactive, dar și termică sau determinată de elemente insolubile plutitoare sau sedimentabile. Este cel mai nou, mai recent tip de poluare, în general caracteristic zonelor avansate sau intens dezvoltate ;

— *poluarea chimică*, asupra căreia ne vom opri în cea mai mare măsură, este reprezentată de pătrunderea în apă a unor substanțe chimice diverse, de la cele organice ușor degradabile până la cele toxice cu persistență îndelungată, și cu remanență. Acest tip de poluare poate fi întâlnită atât în zonele avansate din punct de vedere economic, cât și în cele rămase în urmă, având evantaiul de cuprindere cel mai mare atât ca elemente poluante, cât și ca consecințe.

Un prim efect al poluării chimice este reprezentat de *potențialul toxic* al acestor substanțe, ceea ce a determinat o patologie caracteristică denumită patologie chimică de natură hidrică. Dacă această patologie nu

a surprins ca cea infecțioasă, aceasta se datorește și faptului că efectele toxice nu trebuie privite doar prin prisma simptomelor demonstrabile ale intoxicațiilor acute, subacute sau cronice, ci și prin aceea a efectelor potențiale, în timp, datorite microcantităților consumate zilnic. Astfel apare pericolul unor efecte de lungă durată, de multe ori necaracteristice sau care se manifestă asupra descendenților.

Un alt efect frecvent întâlnit și sesizat de consumatori este cel reprezentat de *modificarea caracterelor organoleptice* ale apei, determinând reacții senzoriale dezagreagbile. Sunt cuprinse aici gustul și mirosul particular, modificări vizibile de turbiditate și culoare, spumarea apei sau chiar senzația supărătoare provocată la contactul cu apa. Toate aceste modificări produc disconfort și limitează în mod evident utilizarea apei de către populație, mai ales că un mare număr de substanțe chimice poluante sunt susceptibile de alterarea proprietăților organoleptice chiar la concentrații foarte reduse ce nu depășesc uneori câteva părți per miliard.

Efectul cel mai des întâlnit produs de poluarea chimică a apei constă în influența diverselor substanțe poluante asupra proceselor biologice care se petrec în apele naturale. El este cunoscut sub denumirea generală de *efect ecologic*. În adevăr echilibrul ecologic al diferitelor biocenoze din apă este atât de sensibil încât schimbări infime, dar persistente, în compoziția apei pot duce la perturbări profunde și cu consecințe din cele mai importante. Se poate produce astfel o distrugere a microorganismelor din apă și ca atare oprirea sau încetinirea fenomenelor naturale de autopurificare a apei, cu persistența poluării și a consecințelor sale asupra utilizării apei în diferite scopuri. Uneori pot apărea și consecințe economice din cele mai grave prin distrugerea florei și faunei acvatice, în mod special a peștilor care sunt foarte sensibili la poluarea chimică a apei.

Se descriu însă și fenomene inverse, de favorizare a dezvoltării unor organisme mai ales vegetale ca urmare a concetrării unor ingrediente favorabile creșterii lor, cu consecințe tot la fel de nedorite și dezavantajoase din punct de vedere economic.

În fine, dar nu pe ultimul loc, poluarea chimică a apei produce *dificultăți*, uneori deosebit de mari, *în tratarea apei*. Instalațiile obișnuite, clasice de tratare a apei în vederea utilizării sale, mai ales ca apă de băut, se dovedesc neputincioase în eliminarea poluanților chimici mai ales în concentrații scăzute. Aceste constatări au dus la eforturi mari pentru găsirea unor procedee complexe de tratare pentru a obține o apă care să posede aceleași calități cu cea dinaintea poluării. Consecințele unor astfel de situații se manifestă printr-o creștere substanțială a cheltuielilor de tratare a apei și ca urmare creșterea prețului apei distribuite.

Poluarea chimică a apei se poate produce în mod accidental, dar de cele mai multe ori datorită îndepărtării necontrolate a diverselor deșeuri sau reziduuri lichide sau solide. Sursele de poluare a apei sunt multiple, cel mai frecvent însă ele sunt reprezentate de reziduurile comunale, industriale și agrozootehnice.

Poluarea menajeră este dependentă de numărul populației. Încărcarea în poluanți organici și minerali a reziduurilor lichide menajere (comu

nale) este deosebit de mare, atingând 10 litri de nămol pe locuitor și zi sau 50 kg materii solide uscate pe locuitor și an (date ale Organizației Mondiale a Sănătății). Ele conțin materii organice putrescibile compuse în general din glucide, proteine și diverse lipide. Cel mai frecvent se întâlnesc acizi aminați, acizi grași, săpun, esteri, detergenți anionici, aminozaharuri, amine și amide și alți compuși organici. Aceste impurități sunt în mare parte decantabile dând naștere la straturi suprapuse de nămol organic.

Principalii constituenți neorganici caracteristici poluării menajere sunt sărurile dizolvate sub formă de ioni de sodiu, potasiu, calciu, magneziu, amoniu, cloruri, nitrați, bicarbinați, sulfați și fosfați. Cantitatea lor deși mai mică decât a poluanților organici este considerată totuși ca apreciabilă.

În ceea ce privește *poluarea industrială* este mult mai dificil de stabilit cantitatea poluanților. Aceștia pot fi reprezentați de materii prime, produși intermediari, produși finiți, coprodusi sau subprodusi. Enumerarea completă a poluanților industriali este de ordinul a mii de substanțe. Totuși, cel mai adesea, se întâlnesc detergenți, solvenți, cianuri, metale grele, acizi minerali și organici, substanțe azotate, grăsimi, săruri, coloranți, pigmenți, compuși fenolici, agenți de spălare, sulfuri și amoniac etc. Mulți dintre acești poluanți au efecte toxice sau biocide. De multe ori poluanții industriali cuprind substanțe organice în cantitate mare ca și elemente insolubile în stare de suspensie sau sedimentabile.

În fine, *poluarea agro-zootehnică* provine din reziduurile animale, produși de eroziune ai solului, îngrășăminte naturale sau sintetice, săruri neorganice, substanțe minerale rezultate din irigare, ierbicide și pesticide, biostimulatori, antibiotice etc. Nivelul poluant al reziduurilor animaliere rezultă și din faptul că ele depășesc pe cele umane într-o proporție de 5 la 1 pentru consumul de oxigen, 7 la 1 pentru azotul total și 10 la 1 în ceea ce privește materiile solide totale (O.M.S.).

Poluarea apei suferă însă o reducere substanțială față de valoarea sa inițială datorită capacității sale de *autopurificare*. Aceasta constă în diluția poluanților în masa apei și scăderea concentrației lor, în depunerea elementelor insolubile și scoaterea lor propriu-zis din apă și în degradarea substanțelor organice și transformarea lor în produși minerali cu ajutorul microorganismelor din apă. La aceasta se adaugă diversele reacții fizico-chimice care au loc între diferitele substanțe poluante sau între acestea și cele care fac parte din compoziția naturală a apei ca oxidări, reduceri, conjugări, precipitări, adsorbții, absorbții etc. și care scad concentrația poluanților. Aceste fenomene care se petrec mult mai intens în apele de suprafață decât în cele subterane, încep, în ultimul timp, să-și piardă din importanță ca urmare a creșterii frecvenței poluării și reducerii timpului necesar de aducere a apei la caracteristicile sale inițiale. Apare astfel o intricare a poluărilor consecutive ceea ce duce implicit la cumularea acestora și creșterea sau menținerea în cele mai bune condițiuni a nivelului de poluare atins. Dacă la aceasta adăugăm și posibilitățile reduse de degradare a unor poluanți chimici sau chiar lipsa totală a acesteia ne putem da seama de adevărata valoare a poluării apei ca fenomen de reducere a rezervelor naturale de care beneficiază în prezent omenirea.

1.4. INFLUENȚA APEI ASUPRA SĂNĂTĂȚII

Apa poate influența sănătatea populației atât prin cantitatea, cât mai ales prin calitatea sa. În adevăr, lipsa de apă în cantitate suficientă reprezintă unul din factorii care duc la întreținerea unei stări de insalubritate, cauză a răspândirii unui mare număr de afecțiuni. Lipsa curățeniei corporale, a îmbrăcămintei, a locuinței și localurilor publice ca însăși a localităților stă la baza răspândirii unui mare număr de afecțiuni digestive (de la gastro-enterite până la dizenterie și hepatita epidemică) de boli de piele și țesut subcutanat (piodermite, furunculoză, acnee etc.) sau afecțiuni transmise prin vectori (tifos exantematic, febră recurentă și altele). Totodată lipsa unei cantități suficiente de apă, duce cel mai adesea la distribuția intermitentă a acesteia, fapt ce are drept consecință crearea de faze negative în rețea, însoțite de pătrunderea în conducte a impurităților din exterior, contaminarea apei și favorizarea răspândirii bolilor epidemice. De aceea asigurarea unei cantități de apă suficientă apare ca indispensabilă în asigurarea sănătății populației.

Apa influențează sănătatea populației în mod direct prin calitățile sale, respectiv prin compoziția sa. O serie întreagă de boli netransmisibile sunt considerate astăzi ca fiind determinate sau favorizate de compoziția chimică a apei, citând în acest sens:

— *gușa endemică* sau distrofia endemică tireopată este influențată de conținutul apei în iod, Chatin cu peste 100 de ani în urmă semnalând relația dintre apă și gușa endemică. După descoperirea iodului ca un constituent normal al glandei tiroide s-a ajuns la concluzia că lipsa sau carența de iod poate declanșa producerea gușei endemice. Deși apa nu acoperă decât o mică parte din nevoia de iod a organismului uman, totuși, un mare număr de cercetători (peste 300) înclină spre rolul gușogen al apei. Din studiile făcute s-a putut ajunge la stabilirea unei concentrații considerate ca gușogene și anume sub 5 gama iod la litrul de apă (dm^3).

Alături însă de această carență absolută de iod, a apărut și noțiunea de carență relativă, datorită existenței gușei endemice și în zone în care apa conținea cantitățile de iod necesare. Acest fapt se datorește interferenței altor factori, între care și unele elemente minerale din apă care produc fie o absorbție redusă de iod (ex. calciu), fie o creștere a eliminării acestuia (ex. fluorul), fie o interferență în producerea hormonilor iodați (ex. manganul). Se pare că această carență relativă este de natură a explica imposibilitatea eradicării gușei endemice cu toate eforturile făcute pentru asigurarea unei doze suficiente de iod;

— *caria dentară* este o altă afecțiune cu largă răspândire, care se poate spune că practic afectează toată populația. Din multitudinea de factori considerați a interveni în producerea cariei dentare este și lipsa de fluor și în primul rând lipsa de fluor în apă, care singură asigură 2/3 până la 4/5 din necesarul zilnic al organismului uman. Cu cât cantitatea de fluor este mai redusă cu atât numărul persoanelor cu carii dentare este mai mare, numărul cariilor la aceeași persoană este de asemenea mai mare, iar vârsta la care apare caria este mai mică. Ca urmare a cercetărilor întreprinse în acest sens a rezultat că în general caria dentară apare

de la o concentrație sub 0,5 mg/dm³ și îmbracă un caracter grav de la sub 0,3 mg/dm³.

Tot ca urmare a cercetărilor întreprinse în acest domeniu s-a stabilit că fluorul nu este un factor cariogen cât mai ales unul cariopreventiv, iar concentrația care previne producerea cariei este de aproximativ 1 mg/dm³. Totodată asigurarea unei concentrații suficiente de fluor previne și apariția unor complicații ale cariei dentare ca pulpita și gangrena. Ca urmare Organizația Mondială a Sănătății recomandă fluorizarea apei ca cea mai bună metodă de profilaxie a cariei dentare. Deși există încă unele rezerve în acest sens, O.M.S. consideră că fluorizarea apei cu o concentrație între 0,8 și 1,2 mg/dm³ este lipsită de orice fel de pericol;

— *fluoroza endemică* reprezintă una din manifestările excesului de fluor în apă. Afecțiunea a fost semnalată în diferite părți ale lumii (Africa de Nord, Italia, URSS, SUA etc). și îmbracă manifestări diferite după concentrația în care se găsește. Cea mai răspândită formă este fluoroza dentară sau maladia pătată a dinților, care constă din apariția unor pete de mărime și intensitate variată, întovărășită de creșterea friabilității dinților. Maladia se pare că este determinată de intervenția fluorului în calcifierea normală a smaltului dentar și apare de la o concentrație a fluorului în apă de peste 1,5 mg/dm³.

La concentrații mai mari, în jur de 5 mg/dm³ poate apare osteofluoroza care la început nu se manifestă clinic prin nici un simptom și poartă denumirea de osteofluoroză asimptomatică, iar ulterior, la concentrații mai mari, se traduce prin focare de osteoscleroză și osteoporoză și apariția de anchiloze articulare, luaxții și fracturi, curbarea oaselor lungi etc.;

— *afecțiunile cardio-vasculare* sunt considerate în ultimul timp ca fiind influențate de mineralizarea apei. Astfel, o serie de cercetări statistice efectuate în diferite părți ale lumii (America, Asia, Europa) au arătat o relație inversă între duritatea apei și decesele prin boli cardio-vasculare. În acest sens s-a constatat că numărul deceselor prin boli cardio-vasculare este mai mare în localitățile în care apa este moale și scade proporțional cu creșterea durității apei. Modul de intervenție al durității în protecția organismului față de afecțiunile cardio-vasculare nu este încă bine cunoscut. Se pare că rolul calciului este mai evident decât cel al magneziului, constituenții principali ai durității. Dealtfel, rolul calciului în automatismul cardiac este bine cunoscut iar carența de calciu se traduce prin apariția de aritmii și tulburări ale electrocardiogramei.

Duritatea apei se pare însă că poate influența apariția bolilor cardio-vasculare și indirect în sensul favorizării dizolvării în apă a diferitelor oligoelemente. În acest sens, apele moi au o putere dizolvantă mai mare decât cele dure, diversele oligoelemente putând astfel ajunge în apă din sol, din conducte, din vasele de bucătărie, din ustensilele folosite în industria alimentară etc. În acest sens sunt incriminate că ar interveni în producerea afecțiunilor cardio-vasculare un mare număr de dizolvanți cum sunt: cadmiul, cobaltul, cuprul, nichelul, cromul, zincul, manganul, fluorul și altele. În acest sens însă cei mai mulți cercetători înclină în a arăta că mineralizarea apei este un factor favorizant și nu determinant al afecțiunilor cardio-vasculare;

— *methemoglobinemia infantilă* este de fapt o intoxicație a organismului produsă printr-un aport crescut de nitrați din apa de băut. Afecțiunea se manifestă cu precădere la copiii mici în primul an de viață, alimentați artificial. Din datele Organizației Mondiale a Sănătății intoxicația s-ar produce de la concentrația de 40—60 mg/dm³ nitrați în apa de băut. Mecanismul intoxicației constă în reducerea nitraților în nitriți, reducere care poate avea loc exogen — în apă — dar mai ales endogen — în intestin — și blocarea hemoglobinei sub formă de methemoglobină. Se pare însă că producerea intoxicației este dependentă nu numai de concentrația nitraților în apă ci și de existența unor factori favorizanți ca vârsta copilului, prematuritatea sau imaturitatea care favorizează apariția bolii, gradul de dezvoltare, distroficii sunt mai sensibili, starea de sănătate, precum și diversele tulburări digestive și dispepsiile care favorizează apariția bolii etc. În funcție de procentul de hemoglobină transformată în methemoglobină afecțiunea îmbracă forme diverse de gravitate: 10—25% ușoară, 25—40% medie și peste 50% gravă, rareori este mortală.

Demn de remarcat este însă faptul că intoxicația cronică cu nitrați, în general fără forme clinice, are răsfrângeri puternice asupra organismului infantil, influențând negativ dezvoltarea fizică atât ponderală cât și staturală și scăzând evident rezistența organismului la diferitele agresiuni biologice din mediu (infecții digestive, respiratorii etc.);

— *intoxicația cu plumb* mult mai frecventă în trecut datorită utilizării în mare măsură a conductelor confecționate din plumb. Plumbul poate ajunge în apă și din conductele de masă plastică, dar mai ales ca urmare a poluării industriale. Intoxicația apare mai ales sub formă cronică, fără o simptomatologie caracteristică. Un fapt deosebit de important în intoxicația cu plumb îl reprezintă efectul cumulativ al acestuia, cu localizarea sa predominantă la nivelul sistemului osos și creșterea concentrației în sânge și urină. Copiii sunt mai sensibili la intoxicația cu plumb, putând prezenta unele manifestări de arieraţie mintală. Concentrația considerată ca toxică este de 0,1—0,2 mg/dm³;

— *intoxicația cu cadmiu* a fost semnalată pentru prima dată în Japonia sub denumirea de maladia „Itai-Itai" în 1970. În mod natural cadmiul se găsește în concentrații foarte mici în apă în jur de 1 μg/dm³ dar poate crește ca urmare a poluării industriale. Cadmiul se acumulează și el în organismul uman; la naștere cantitatea de cadmiu este aproape nulă, ceea ce dovedește că nu este un oligoelement necesar organismului, dar paralel cu creșterea în vârstă concentrația sa crește, depozitându-se cu precădere în rinichi și ficat. Cadmiul a fost incriminat în producerea hipertensiunii arteriale (Schroder, 1967), deși intoxicația cu cadmiu nu este însoțită de creșterea tensiunii sanguine. Tulburările produse de cadmiu se localizează mai ales la nivelul rinichilor și se caracterizează prin eliminare puternică de calciu, fapt care explică frecvența mare a fracturilor constatate în intoxicația descrisă în Japonia și citată mai sus. Doza toxică este considerată în jur de 5 μg/dm³;

— *intoxicația cu mercur* este foarte rar întâlnită, în apele naturale mercurul fiind absent sau se găsește în concentrații foarte reduse (sub 0,1 μg/dm³).

sau cocancerigenă ca și asupra descendenților (teratogenă și mutagenă) insuficient confirmate;

— *detergenții* sunt substanțe tensioactive larg utilizate în industrie, gospodărie etc. cei mai răspândiți fiind detergenții anionici. Ca și pesticidele efectele lor principale apar evident asupra calităților apei ca și asupra organismelor acvatice, peștii fiind foarte sensibili. Asupra omului însă efectele lor toxice se manifestă numai la concentrații ridicate (aprox. 1 g/kg). Datorită activității lor tensioactive însă se afirmă că detergenții ar acționa în sensul favorizării toxicității altor substanțe chimice cu care se găsesc concomitent prezenți în apă, respectiv, în tubul digestiv, unde influențează permeabilitatea mucoasei. Se pare că posibilitatea acțiunii lor cancerigene este contestată. Merită însă a menționa unele fapte de observație care consideră că unii produși de biodegradare ai detergenților sunt mai toxici decât compusul inițial;

— *hidrocarburile* par a fi întâlnite din ce în ce mai frecvent în apă. Cele care interesează ca acțiune asupra organismului sunt hidrocarburile policiclice aromatice. Ele se dizolvă foarte lent în apă, dar solubilitatea poate fi favorizată de prezența detergenților anionici, cum dealtfel s-a arătat mai sus. În mod obișnuit în apă se găsesc în concentrații mici (de la 0,001 la 0,1 $\mu g/dm^3$). Dintre aceste hidrocarburi citățm: fluorantrenul, benzofluorantrenul, benzpirenul și benzopirilenul a căror acțiune mai importantă este cea cancerigenă.

1.5. CLASIFICAREA SANITARĂ A APELOR

Influența apelor asupra sănătății este legată de diferitele sale utilizări. Desigur că cea mai importantă utilizare este ca apă de băut, a cărei influență este dealtfel și cea mai bine cunoscută. De foarte multă vreme s-au stabilit o serie de condiții pe care trebuie să le îndeplinească apa pentru a fi bună de băut, denumite și condiții de potabilitate, deoarece apa considerată bună de băut este denumită *„apă potabilă"*. Primele condiții de potabilitate a apei au avut desigur un carcter empiric și au fost legate de caracterele organoleptice — gust, miros culoare etc. — ușor de pus în evidență numai cu organele noastre de simț. Favorizarea apariției unor boli prin consumul apei cu caracteristici organoleptice denaturate a dus la crearea unor reflexe condiționate persistente. Studii recente efectuate în acest sens au arătat că apele cu gust sau miros particular, ca și apele colorate sau tulburi inhibă secrețiile digestive. Chiar animalele de experiență refuză de multe ori să consume apa cu aceste caracteristici sau consumă doar cantități mici dând impresia de sațietate, dar dacă li se administrează apă potabilă continuă să se alimenteze. Ca urmare se consideră că aceste cracteristici au o dublă importanță: atât obiectivă, indicând o eventuală poluare, cât și mai ales subiectivă determinând un reflex negativ de apărare a organismului uman.

Ulterior, odată cu dezvoltarea posibilităților de a se efectua analize chimice ale apei, au apărut și alte criterii de potabilitate, legate îndeosebi

de prezența anumitor săruri minerale sau substanțe chimice naturale existente în apă. Lavoisier a fost primul care a încercat o clasificare a substanțelor chimice naturale din apă și o limitare a concentrației acestora în apa de băut. Neexistând însă un criteriu științific s-a luat drept limită concentrația medie a acestor elemente găsite în diferite zone în care s-au efectuat analize. În anul 1850 a avut loc chiar un congres al chimiștilor care au statuat limitele acestor substanțe după concentrațiile găsite în determinările făcute la Weimar. Trebuie menționat însă că aceste limite nu au fost respectate niciodată. Mai târziu la Bruxelles a avut loc un alt congres care a stabilit unele limite în funcție de diferitele utilizări ale apei și în primul rând pentru băut și nevoi gospodărești.

Rubner în 1894 a fost însă primul cercetător care a adus unele criterii reale în stabilirea normelor chimice de potabilitate, adresându-se însă nu compoziției minerale a apei ci conținutului său în substanțe rezultate din degradarea substanțelor organice, în primul rând amoniacul, nitriții și nitrații. El a constatat că în apele poluate aceste substanțe cresc în concentrație și aceasta cu atât mai mult cu cât poluarea este mai intensă. De aceea a conchis asupra rolului lor în poluarea apei și a recomandat lipsa lor din apă. Desigur că această recomandare a suferit unele corective în funcție de originea lor, dar a reprezentat primul pas hotărât în stabilirea potabilității apei.

În fine, Gärtner, în 1911, a fost cercetătorul care a sesizat importanța apei în transmiterea unor substanțe chimice potențial toxice și a recomandat pentru prima dată absența acestor substanțe în apa de băut. Cum acest lucru a apărut ca imposibil, atât în ceea ce privește pătrunderea lor în apă, cât și prin aceea că în afara apei substanțele chimice potențial toxice pătrundeau în organism — prin aer, alimente etc. s-a trecut la limitarea concentrației acestora în apă. La baza stabilirii limitelor propuse au stat atât observațiile privind îmbolnăvirea populației care a consumat apă cu anumite concentrații, cât și unele experimente efectuate pe animale de laborator. Prin intermediul acestora s-a putut stabili doza toxică pe unitatea de greutate corporală. Plecându-se de aici și calculându-se greutatea normală a unui om adult (70 kg) și cantitatea de apă băută în 24 de ore (3 litri) s-a ajuns la stabilirea concentrației limită admise pe litrul de apă potabilă.

Din cele arătate mai sus rezultă existența unor criterii bine conturate din punct de vedere fizico-chimic care caracterizează apa potabilă, cea mai importantă formă de utilizare a apei.

Așa cum am văzut însă apa poate servi și în multe alte scopuri. În plus în natură rareori apa îndeplinește condițiile apei potabile. De aici a apărut necesitatea unor alte criterii care să se aplice diferitelor ape din natură în diversele lor utilizări. Aceste criterii au la bază însă același principiu și anume al influenței lor asupra sănătății. În această privință, așa cum am văzut, apele subterane au în general, o compoziție apropiată de apa potabilă cu excepția încărcării lor uneori crescute în elemente minerale ; în același timp acest ape prezintă variații mici în compoziția lor. Spre deosebire de apele subterane însă, apele de suprafață, lipsite de orice

protecție naturală, sunt intens poluate iar variațiile concentrațiilor diferitelor substanțe chimice sunt deosebit de mari. De aceea atenția tuturor cercetătorilor s-a îndreptat spre caracterizarea acestor ape:

Apele de suprafață au dealtfel și cel mai mare număr de utilizări. Ele pot servi pentru alimentarea cu apă, pentru irigații, pentru nevoi industriale, pentru alimentarea animalelor, pentru utilizări gospodărești, ca loc de îmbăiere, de sporturi nautice, de agrement și odihnă etc. Luându-se în considerare toate aceste utilizări, diverșii cercetători au ajuns la concluzia clasificării apelor de suprafață în mai multe categorii, mai mult sau mai puțin legate de influența lor asupra sănătății. Deși principiul de clasificare este același, totuși diferitele țări au adoptat mai multe categorii în care clasifică apele de suprafață. Ca exemplu, Uniunea Sovietică clasifică apele de suprafață în 2 categorii, cu influență directă și indirectă asupra sănătății. Statele Unite clasifică apele de supfață în **5** categorii luând în considerare utilizări mult mai variate ale apei de la influența imediată până la lipsa de influență asupra sănătății.

În țara noastră s-a adoptat clasificarea apelor de suprafață în 3 categorii și anume:

— *categoria I:* ape care servesc în mod organizat la alimentarea cu apă a populației, ape care sunt utilizate în industria alimentară care necesită apă potabilă, sau ape care servesc ca locuri de îmbăiere și ștranduri organizate;

— *categoria II-a*: ape care servesc pentru salubritatea localităților, ape utilizate pentru sporturi nautice sau apele utilizate pentru agrement, odihnă, recreere, reconfortarea organismului uman;

— *categoria III-a*: apele utilizate pentru nevoi industriale, altele decât cele alimentare arătate mai sus, sunt utilizate în agricultură pentru irigări.

Pentru fiecare din aceste categorii sunt stabilite o serie de norme pe care apa trebuie să le îndeplinească la locul de utilizare. Bineînțeles că aceste norme sunt cu atât mai pretențioase cu cât categoria de utilizare este mai mică. Aceste norme au un caracter general, astfel încât în cadrul unor categorii pentru anumite utilizări speciale mai apar încă unele recomandări suplimentare. În cadrul categoriei I, de exemplu, se cunosc recomandări speciale pentru apele care sunt amenajate ca ștranduri publice și unde se prevăd unele limite ale unor indicatori sub acele normate pentru categoria respectivă. De asemenea, în cadrul categoriei a III-a pentru apele de irigație se prevăd unele norme diferențiate după natura solului și respectiv intensitatea udărilor, cât și în funcție de sistemul de irigare și plantele cultivate pe solurile respective. În fine, trebuie menționat că dacă în cazul apei potabile erau luate în considerare în normarea substanțelor chimice din apă doar efectul toxic și cel organoleptic, pentru apele de suprafață apare ca deosebit de important criteriul ecologic sau biologic îndeosebi în ceea ce privește influența asupra capacității apei de autopurificare. Pe baza acestui considerent normele diverselor categorii de folosință se aplică strict la locul de utilizare și nu înglobează zone întinse sau râuri în întregime chiar dacă lungimea acestora este relativ mică. Aceasta are

la bază tocmai capacitatea de autopurificare a apei care în amonte poate să depășească aceste norme cu condiția respectării lor la locul folosirii apei.

Apele însă, așa cum am arătat au multiple utilizări, în cursul cărora ele se încarcă cu diferite elemente poluante, în cazul nostru chimice, care le modifică substanțial compoziția. Apele utilizate în diferite scopuri și care în general sunt considerate ca ape poluate sunt denumite ape reziduale.

Apele reziduale sunt îndepărtate din colectivitățile care le-au produs și de cele mai multe ori se reîntorc în natură. Desigur că în funcție de diversele lor utilizări, apele reziduale îmbracă diferite caracteristici atât cantitative cât și calitative. Deși o clasificare autotcuprinzătoare a acestor ape nu există, totuși în linii mari ele pot fi împărțite în 3 categorii:

— *apele reziduale comunale* sau menajere sunt reprezentate de apele care au servit pentru îndepărtarea reziduurilor lichide și lichefiabile, pentru întreținerea salubrității locuințelor, localurilor și instituțiilor publice, a băilor, spălătoriilor, spitalelor etc. Cantitatea acestor ape este variabilă și dependentă de cantitatea de apă distribuită în localitatea (colectivitatea) respectivă. În general, ea se consideră egală cu cantitatea de apă distribuită, deoarece pierderile realizate sunt neglijabile. Ritmul lor de producere este de asemenea bine cunoscut și de asemenea dependent de ritmul de utilizare a apei în colectivitatea respectivă. În general, el prezintă un maxim în primele ore ale dimineții și un minim în cursul nopții, cu fluctuații unori evidente de la vară la iarnă. Compoziția acestor ape este eterogenă, dar în principal ele sunt bogate în substanțe organice, în germeni patogeni și paraziți intestinali, precum și în substanțe chimice potențial toxice ca urmare a pătrunderii chimizării în viața de toate zilele. Concentrația acestor substanțe impurificatoare este cu atât mai mare cu cât cantitatea de apă distribuită pentru fiecare locuitor este mai redusă. Importanța lor sanitară constă în răspândirea bolilor transmisibile infecțioase, dar și în degradarea surselor actuale de apă sau a solurilor pe care sunt răspândite.

În cadrul apelor reziduale comunale pot fi incluse datorită caracteristicilor lor de compoziție asemănătoare și apele zootehnice cu încărcări mult mai mari și periculozitate crescută;

— *apele reziduale industruale* sunt reprezentate de apele care au servit în diferite scopuri tehnologice, de la materie primă până la simpla apă de răcire și spălare a ustensilelor și agregatelor. Cantitatea acestor ape este foarte variată fiind determinată de ramura de producție respectivă, iar în interiorul acesteia de procesul tehnologic utilizat, de mărirea producției etc. De aceea cantitatea se stabilește de la caz la caz pentru fiecare unitate în parte. Ritmul de producere recunoște în mare aceeași variabilitate datorită acelorași factori. Se cunosc astfel situații în care ritmul de producere este continuu sau intermitent, în șarje sau chiar periodic. O caracteristică importantă a acestor ape constă în recircularea lor în vederea reducerii consumurilor de apă, fapt care însă uneori poate duce la o încărcare suplimentară. Compoziția acestor ape îmbracă de asemenea o mare variabilitate. Se cunosc astfel, ape reziduale industriale încărcate cu germeni patogeni și substanțe organice, mai ales în industria alimentară: ape încărcate cu suspensii organice sau minerale, dar cel mai frecvent apele rezi-

duale industrile sunt încărcate cu substanţe chimice potenţial toxice, mai ales din industria chimică, metalurgică neferoasă, medicamentoasă, industria uşoară etc. Importanţa sanitară a acestor ape constă în poluarea chimică a apei cu toată gama de consecinţă arătate şi în primul rând pericolul toxicologic pentru om, fauna şi flora acvatică ;

— *apele reziduale meteorice* sunt reprezentate de apele de ploaie sau rezultate din topirea zăpezii ; la aceste ape se adaugă apele folosite pentru spălarea străzilor. Volumul acestor ape este în general cunoscut, dar el depinde de o serie întreagă de factori căci o parte se evaporă, altă parte se infiltrează în sol şi numai restul se colectează prin reţeaua de canalizare

În ceea ce priveşte compoziţia acestor ape ele sunt în principal bogate în suspensii antrenate de pe sol, dar şi în substanţe organice care poluează solul şi în microorganisme saprofite şi chiar patogene, inclusiv ouă de helminţi.

1.6. METODOLOGIA CERCETĂRII SANITARE A APEI

Metodologia cercetării sanitare a apei poate îmbrăca forme concrete diferenţiate în funcţie de multiplele utilizări ale acesteia. Indiferent însă de aceste folosinţe, orice metodologie trebuie să respecte în mod obligatoriu câteva principii generale. Aceste principii recomandate şi de Organizaţia Mondială a Sănătăţii prin Directorul General care afirma în 1970 necesitatea elaborării unui sistem informaţional pe termen lung pot fi rezumate la următoarele :

— stabilirea de *obiective* precise, care să nu dea loc la confuzii şi care să fie urmărită timp îndelungat. În acest fel cercetarea sanitară a apei are un scop bine cunoscut. Ea urmăreşte calitatea apei utilizate de populaţie şi factorii care intervin în determinarea acestei calităţi în vederea depistării din timp şi a înlăturării tuturor elementelor de risc care ar putea perturba sănătatea în mod direct sau indirect, imediat sau la distanţă.

— stabilirea principalilor *indicatori sau parametri* urmăriţi, care va ţine seama de 2 elemente primordiale : tipul indicatorilor şi nivelul lor.

Tipul indicatorilor se stabileşte în general în funcţie de datele care caracterizează obiectivul urmărit : apă de băut, apă de irigaţie, apă de îmbăiere etc. ; mulţi vor fi indicatori comuni dată fiind influenţa unitară a apei asupra sănătăţii. Numărul indicatorilor aleşi nu trebuie să fie prea mare pentru a nu se crea situaţii în care interpretarea rezultatelor să devină dificilă datorită numărului prea mare de corelaţii posibile din care nu toate sunt hotărâtoare.

În această privinţă se cunosc indicatori care au semnificaţie generală nespecifică şi pot fi utilizaţi în orice situaţie şi indicatori cu pronunţat caracter de specificitate faţă de o anumită situaţie dată care determină şi utilizarea lor.

În fine, nivelul indicatorilor se stabileşte numai în funcţie de situaţia concretă a utilizării apei : acelaşi indicator putând avea valori diferite în funcţie de relaţia sa cu sănătatea populaţiei sau influenţa asupra utilizării

apei. Nivelurile acceptate sunt denumite şi concentraţii maxime admise (CMA) şi sunt prevăzute în standarde de stat, ordine ale Ministerului Sănătăţii sau recomandări ale organelor sanitare. Pot apărea însă şi situaţii când pe plan intern nu sunt stabilite CMA ; în acest caz se pot adopta niveluri internaţionale sau din alte ţări cu acceptiunea forurilor în drept (Ministerul Sănătăţii) ;

— stabilirea *metodelor de analiză*, care trebuie să ia în considerare o serie de calităţi ale acestora ca : limita de detecţie sau cea mai mică cantitate de substanţă posibilă a fi pusă în evidenţă în probă ; sensibilitatea sau decelarea celei mai mici variaţii în probă a concentraţiei substanţei determinate, selectivitatea sau evitarea interferenţei cu prezenţa altor substanţe prezente în probă, exactitatea sau posibilitatea ca valorile obţinute prin determinări să fie cât mai apropiate de concentraţiile reale existente în probă şi rapiditatea sau timpul cel mai scurt necesar pentru determinarea substanţei cercetate. Alegerea metodei trebuie să ia în considerare toate aceste cerinţe şi nu este permis să se axeze doar pe une din acestea în dauna celorlalte. Totuşi, în situaţii speciale, deosebite şi pe scurte perioade de timp se poate adopta acea metodă care răspunde cel mai bine momentului (ca alegerea metodei celei mai rapide când se cere doar evidenţierea unei substanţe la un moment dat chiar dacă selectivitatea sa este mai redusă). În aceste condiţii însă ulterior momentului dat se trece la metoda cea mai corespunzătoare sub toate aspectele.

Un alt element de care trebuie ţinut seama este şi gradul de dificultate al metodei, mai ales dacă frecvenţa analizei este foarte mare. În prezent se pot utiliza metode manuale şi metode instrumentale : determinările manuale, deşi mai simplificate, necesită în general mai mult timp decât cele instrumentale. Acestea din urmă se bazează pe un sistem senzorial (electrod, termistor, celulă fotoelectrică etc.) care constituie încă pentru unele partea criticabilă, de aceea încă se mai practică în multe cazuri metodele manuale. Pe măsura perfecţionării însă a acestor sisteme se va putea trece la generalizarea metodelor instrumentale ;

— stabilirea *locului şi ritmului prelevării probelor*, care trebuie efectuate — cu mare rigurozitate pentru a nu introduce artefacte încă din primul moment al determinării. În general, se recomandă ca prelevarea să fie executată de aceeaşi persoană care face analiza, cum însă acest lucru nu e posibil întotdeauna, persoana care face prelevarea trebuie să cunoască perfect mersul analizei, pentru a preleva probe reprezentative. O probă se consideră reprezentativă atunci când compoziţia apei recoltate este identică cu cea a apei din care s-a făcut recoltarea sau are aceeaşi compoziţie la locul şi momentul când s-a făcut recoltarea.

Locul recoltării poate fi diferit, după modul de utilizare a apei şi scopul urmărit (ex. reţeaua de distribuire pentru apa consumată de populaţie, sorbul uzinei de apă pentru surse de aprovizionare, intrarea şi ieşirea din staţia de epurare pentru eficienţa acesteia etc.).

Momentul recoltării şi frecvenţa acesteia se vor stabili în funcţie de variabilele luate în considerare (calitatea apei, regimul de distribuţi debitul sursei etc.). În general, frecvenţa recoltelor trebuie să depăşease

frecvența variațiilor sau cel mult să se suprapună lor ; sub acest aspect se cunosc 2 tipuri de recoltări și anume : recoltare instantanee sau probe unice când variațiile sunt reduse și determinările sunt manuale și recoltări continui sau probe medii când variațiile sunt mari și determinările sunt instrumentale ;

— stabilirea *terminologiei de exprimare* a rezultatelor, care trebuie să fie unitară pentru a permite posibilitatea de interpretare corelativă a rezultatelor obținute și a trage concluzii valabile. În prezent și pe plan mondial se utilizează mai mulți termeni în exprimarea rezultatelor (miligrame, miliechivalențe, părți per milion etc.). În general, se preferă recomandările Oficiul Național de Standardizare care sunt în concordanță cu cele utilizate pe plan internațional.

În baza acestor principii generale, metodologia de cercetare a apei prezentată în continuare se adresează în principal apei potabile și doar prin intermediul acesteia și celorlalte modalități de utilizare.

Cercetarea sanitară a apei distribuite populației prin instalații centrale se execută prin examene de laborator asupra apei consumate și investigații de teren asupra rețelei de apă.

Recoltarea probelor se va face din rețeaua de distribuție, inclusiv rezervorul de înmagazinare, în puncte reprezentative alese după următoarele criterii :

— extinderea rețelei de distribuție, astfel încât să se acopere întreaga suprafață a localității pentru a nu rămâne zone în afara controlului ;

— denivelările terenului, alegându-se obligator zonele cele mai ridicate și cele mai declive ale acestuia ;

— gradul de uzură al rețelei, cuprinzând zonele cu cele mai frecvente defecțiuni și pierderi de apă, inclusiv cele în care se constată întreruperi în distribuția apei ;

— zonele cu cel mai ridicat potențial de poluare ca intersecțiile cu rețeaua de canalizare sau alte rețele, existența de bălți, gropi cu apă stagnantă, puțuri absorbante sau capete de conductă ;

— zonele în care analizele anterioare au arătat o frecvență scăzută a gradului de potabilitate al apei, precum și după executarea de reparații, inclusiv montarea de conducte etc.

Numărul și frecvența recoltatelor se stabilesc în funcție de numărul populației deservite și felul surselor de apă.

În tabelul III redăm schema minimă recomandată de Ministerul Sănătății :

Tabelul III

Frecvența și numărul probelor de apă de recoltat

Nr. locuitori	*Nr. minim de probe*	*Intervalul recoltelor în zile*	
		surse subterane	*surse de suprafață*
sub 1 000	1	90	30
1 000— 5 000	1	30	10
5 000— 10 000	1	15	7
10 000— 50 000	1	7	3
50 000—100 000	1	3	1
peste 100 000	câte o probă în plus lunar	la 10 000 locuitori	la 5 000 locuri

În cazul când numărul punctelor de recoltă depășește numărul probelor recoltate periodic se va întocmi un grafic de rotație care să asigure acoperirea întregii rețele de distribuție.

Examenele de laborator vor cuprinde obligatoriu următoarele determinări: consumul chimic de oxigen (la permanganat), amoniacul și nitriții (determinări cantitative) și clorul rezidual liber pentru apele care se dezinfectează (determinare efectuată pe teren, în momentul recoltării probei).

De la caz la caz, în funcție de situația locală se vor introduce și determinări suplimentare ca fenoli, plumb, nitriți etc.

Rezultatele analizelor se vor interpreta în corelație cu examenele bacteriologice. Ele se vor prelucra statistic pe perioade (lunar-trimestrial-anual), consemnându-se numărul probelor nepotabile atât chimic, cât și bacteriologic sau numai chimic pe indici, pe niveluri de poluare și puncte de recoltare și se vor reprezenta grafic. Interpretarea rezultatelor se va face în funcție de standardul de potabilitate nr. 1342/1977.

În caz de probe nepotabile este de preferat să se repete analizele pentru a evita unele poluări aduse prin recoltări.

În paralel se va cerceta direct pe teren cu ocazia recoltărilor sau în cazuri speciale starea sanitară a punctelor de recoltări, a zonelor din jur, evidențiindu-se unele situații de insalubritate, de defecțiuni, pierderi de apă etc.

Cercetarea sanitară a apei din sursele de aprovizionare se execută de asemenea prin examene de laborator efectuate periodic și prin investigații de teren.

Pentru sursele de suprafață analiza apei se efectuează prin recoltarea acesteia de 2—4 ori pe an, în perioadele cele mai critice ale poluării și anume la debitele minime de iarnă (temperaturile cele mai scăzute) și de vară (temperaturile cele mai ridicate) și la debitele maxime de primăvară și/sau toamnă (după ploi sau topirea zăpezii).

Pentru sursele subterane analizele se efectuează prin recoltarea apei 1—2 ori pe an în perioadele de stabilitate și/sau după precipitații puternice.

Numărul recoltelor se poate stabili și în funcție de calitatea apei brute și eficiența instalațiilor de tratare. Laboratoarele uzinelor de apă vor efectua analiza apei brute la sursă zilnic sau chiar de mai multe ori pe zi în funcție de variațiile calității apei.

Examenele de laborator vor cuprinde următoarele determinări minime:

— pentru apele de suprafață, suspensiile, pH-ul, reacția, consumul chimic de oxigen, oxigenul dizolvat și cerința biochimică de oxigen;

— pentru apele subterane pH-ul, reacția, reziduul fix, consumul chimic de oxigen.

De la caz la caz se vor putea introduce și alte determinări în funcție de situația locală ca:

— indicatori specifici de poluare (pesticide, detergenți, metale neferoase, fenoli, produse petroliere etc.);

— indicatori specifici de mineralizare (cloruri, nitrați, fier, mangan, duritate totală și temporară, fluor, iod etc.).

Rezultatele obținute se vor interpreta în funcție de standardul 1342/1977 „apă potabilă" pentru sursele subterane și standardul nr. 4706/74 „apă de suprafață" pentru aceste surse.

Paralele cu examenele de laborator se fac și investigații de teren cu privire la respectarea zonei de protecție a surselor și instalațiilor de alimentare cu apă conform decretului nr. 1059/67.

Cercetarea sanitară a apelor de suprafață se efectuează numai în condițiile când sursa de apă este necorespunzătoare, respectiv nu se încadrează categoriei de folosință. În aceste condiții se fac cercetări de laborator și investigații pe teren care au drept scop depistarea surselor de poluare.

Studiile respective se desfășoară în zona din amonte punctului de folosință.

Investigațiile de teren vor urmări depistarea tuturor surselor de poluare a apei: deversări de ape reziduale, depuneri de reziduuri solide, vidanjări de reziduuri fecaloide, scurgeri temperare de ape meteorice, întoarceri ale apelor de irigare etc. În cadrul acestor investigații de teren se vor culege datele necesare privitoare la natura, volumul și ritmul eliminărilor poluante, existența stațiilor de epurare, capacitatea și funcționalitatea lor eficiența medie etc.

Punctele de recoltă vor fi astfel ampalasate încât să permită aprecierea influenței fiecărei surse de poluare și eventual a capacității de autopurificare. În mod obișnuit punctele de recoltă trebuie să se găsească în amonte și în aval (după amestec) față de sursa de poluare; datorită frecvenței uneori mari a surselor de poluare, punctele din aval de o sursă pot fi considerate și ca puncte din amonte față de sursa următoare.

Ritmul recoltelor depinde de ritmul poluărilor; în cazul poluărilor permanente (continui) ritmul recoltelor este determinat de variațiile de debit al receptorului (minime de vară și iarnă, și maxime de primăvară și toamnă). În cazul poluărilor intermitente (discontinui) ritmul recoltelor se stabilește în funcție de regimul eliminărilor (ex. deversări în șarje) sau al antrenării poluanților (ex. după ploi).

În ceea ce privește indicatorii folosiți, în cazul apelor de suprafață care nu suferă poluări industriale, se vor determina indicatorii generali minimi necesari și anume: temperatura, culoarea, mirosul, oxigenul dizolvat, consumul chimic de oxigen, consumul biochimic de oxigen, suspensiile, reziduul, pH-ul, amoniacul, nitriții și clorurile. În cazul apelor de suprafață care suferă poluări industriale se vor determina indicatorii specifici adecvați ca plumbul, cadmiul, cromul, cianurile, mercurul, cuprul, zincul, fenolii, detergenții, pesticidele, hidrocarburile etc.

Pentru interpretarea corectă a rezultatelor, acestea se vor corela cu datele hidrometeorologice din momentul prelevării probelor de apă ca debitul receptorului (diluația poluantului), viteza de curgere a apei; temperatura aerului etc. Interpretarea se va face în funcție de normele în vigoare existente pentru diferitele utilizări ale apei; stas 4706/74 apă de suprafață, stas nr. 9450/53, calitatea apei de irigație și norme de igienă pentru ștranduri organizate — Buletinul oficial nr. 111/partea I/1975.

Cercetarea sanitară a apelor reziduale se efectuează în condiţiile în care se decelează aceste ape ca surse de poluare. În aceste condiţii se execută analize de laborator pe apa brută şi epurată (în cazul existenţei unor staţii de epurare) şi investigaţii de teren aspra provenienţei apelor reziduale, a naturii lor, a cantităţii şi ritmului de producere şi eliminare, eventual stocare, a recirculaţiei apei, a compoziţiei probabile (teoretice), a etapelor de epurare şi capacităţii staţiei, a rezultatelor obţinute în exploatarea staţiei etc.

Prelevarea probelor se va face, acolo unde este posibil, şi mai ales pentru apele reziduale industriale, de la diferitele sectoare (secţii) ca şi din efluentul global atât la intrarea cât şi la ieşirea din staţie ; după necesitate se poate studia şi eficienţa pe trepte (epurare mecanică, epurare biologică, epurare chimică etc.).

Ritmul recoltelor este determinat de ritmul producerii şi eliminării apelor reziduale, iar indicatorii urmăriţi vor fi în mare aceiaşi ca şi în cazul apelor de suprafaţă : indicatori globali (temperatură, culoare, miros, turbiditate, suspensii, sediment, pH, reacţie, azot total şi organic, amoniac, nitriţi, cerinţa chimică şi biochimică de oxigen, putrescibilitatea etc.) şi indicatori specifici (toxicitatea, metale grele, substanţe toxice, radioactive, micropoluanţi etc.).

Rezultatele obţinute se vor interpreta în funcţie de concentraţiile calculate pentru diferiţii poluanţi pe baza diluţiei obţinute în apa receptoare după categoria de folosinţă a acesteia. În cazul staţiilor de epurare se poate calcula şi eficienţa acestora după modelul arătat în cele ce urmează :

Cercetarea sanitară a eficienţei staţiilor de tratare a apei se adresează deopotrivă instalaţiilor de purificare a apei potabile, cât şi celor de epurare a apelor reziduale. Cercetarea se execută în 2 timpi, care pot fi urmăriţi, în paralel sau în succesiune. Este vorba de cercetarea eficienţei globale a staţiei şi cercetarea eficienţei pe trepte sau instalaţii individuale.

Cercetarea eficienţei globale se face prin efectuarea de analize de laborator, de preferat pe acelaşi val de apă, cunoscându-se timpul de parcurgere în staţie, la intrarea şi la ieşirea din staţie.

Examenele de laborator vor cuprinde acei parametri sau indicatori de calitate ai apei pe care procesul tehnologic de tratare în staţie trebuie să-i corecteze. Pentru staţiile de tratare a apei potabile indicatorii minimi sunt următorii : turbiditate, consumul chimic de oxigen, amoniacul, nitriţii, nitraţii, fluorul, duritatea şi reziduul. Pentru apele reziduale indicatorii au fost arătaţi mai sus. În cazul când apa este supusă dezinfecţiei se vor determina formele clorului rezidual : total, liber şi legat.

Calculul eficienţei globale a staţiei se va urmări pe baza rezultatelor obţinute atât ca valori absolute (concentraţia substanţei), cât şi ca valori relative (procentul reţinerii în staţie).

În cazul când eficienţa globală se dovedeşte a fi necorespunzătoare se va trece la cercetarea amănunţită a fiecărei trepte în parte. Prelevarea de probe se va face în acest caz la intrarea şi ieşirea apei din fiecare sector sau instalaţie componentă a staţiei (ex. decantare, filtrare, demineralizare, neutralizare etc.). Calculul eficienţei se va face pe baza raportului procen-

tual între calitatea apei la ieşirea şi intrarea în treaptă (instalaţia) respectivă. El se va compara cu eficienţa proiectată, depistându-se astfel diferite deficienţe ale funcţionalităţii sau construcţiei staţiei.

În vederea interpretării corecte a rezultatelor se vor face şi în acest caz investigaţii de teren pentru culegerea datelor privitoare la executarea corectă a proiectului şi conducerea staţiei respective. Astfel, pentru staţiile de tratare a apei potabile se vor înregistra timpul de parcurs al apei din instalaţie, viteza de circulaţie în decantor, cantitatea de coagulant utilizată, debitul de filtrare, ritmul de curăţire al decantoarelor şi de spălare a filtrelor, cantitatea de clor utilizată etc. Pentru apele reziduale aceste date au fost arătate mai sus;

Cercetarea sanitară a apei din instalaţii locale (fântâni, izvoare) se efectuează prin analize de laborator recoltate periodic (trimestrial, semestrial, anual) în funcţie de calitatea apei şi condiţiile tehnice ale instalaţiei. Indicatorii folosiţi se rezumă numai la consumul chimic de oxigen, amoniacul şi nitriţii, la care în funcţie de situaţia locală ce pot adăuga şi alţi indicatori de poluare sau mineralizare arătate anterior.

Paralel cu controlul de laborator se va efectua şi un control de teren asupra condiţiilor tehnice de construcţie şi întreţinere a instalaţiilor (fişa tip a Ministerului Sănătăţii), rezultatele analizelor fiind interpretate tot pe baza stas 1342/77 şi prelucrare statistic.

1.7. PRELEVAREA PROBELOR DE APĂ

Recoltarea probelor de apă este o etapă deosebit de importantă în desfăşurarea procesului de analiză fizico-chimică a apei, deoarece probele recoltate trebuie să fie reprezentative, aşa cum s-a arătat şi totodată nu trebuie să introducă modificări în compoziţia şi calităţile apei datorită unei tehnici defectuase sau unor condiţii incorecte de pregătire a materialului.

1.7.1. PREGĂTIREA MATERIALULUI PENTRU RECOLTARE

Recoltarea apei pentru analiza fizico-chimică se face în flacoane de sticlă sau polietilenă prevăzute cu dop rodat sau închise ermetic. Vasele de recoltare trebuie spălate foarte bine pentru a îndepărta orice urmă de substanţe organice sau alte impurităţi care ar denatura compoziţia probei. Spălarea se face cu amestec sulfocromic şi detergenţi, apoi se clătesc bine cu apă de robinet, cu apă distilată şi bidistilată şi în final se usucă.

1.7.2. TEHNICA RECOLTĂRII PROBELOR DE APĂ

În momentul recoltării, flaconul se va clăti de 2—3 ori cu apa ce urmează să fie recoltată, apoi se umple cu apa de analizat până la refuz, iar dopul se va fixa în aşa fel încât să nu rămână bule de aer în interiorul vasului.

Modul cum se face recoltarea este în funcţie de sursa de apă, astfel:

— din *reţeaua de distribuţie* apa se recoltează după ce s-a curăţat robinetul cu un tampon curat, atât pe dinafară cât şi pe dinăuntru şi apoi s-a lăsat să curgă aproximativ 5'apa stagnată pe conductă;

— în cazul *distribuţiei intermitente*, o probă se va recolta la primul jet de apă, pentru a avea prima apă care circulă prin robinet şi a doua probă se va lua după două ore de curgere continuă;

— din *rezervoarele de înmagazinare*, probele se vor recolta de la punctele de ieşire;

— din *fântâni cu extragerea apei prin pompare*, probele de apă se recoltează după o pompare de minimum 10';

— din *fântâni cu găleată*, recoltarea se face introducându-se găleata la 10—30 cm sub oglinda apei şi apoi se toarnă apă în flaconul de recoltare;

— din *apele de suprafaţă*, recoltarea se face fixând flaconul la un suport special care-i conferă greutatea necesară pentru a pătrunde cu uşurinţă sub nivelul apei (fig. 2). Recoltarea se face pe firul apei, unde este cea mai mare adâncime, în amonte de orice influenţă a vreunui efluent şi în aval, unde se realizează amestecul complet al apei receptorului cu efluentul;

— pentru *apele reziduale* se recoltează probe unice, medii şi medii proporţionale. Pentru probele unice se face o singură recoltare, fie din efluentul general sau din efluenţii pe secţii pentru apele reziduale industriale, fie din efluenţii parţiali ai unui sector sau ai unei instituţii pentru apele fecaloid menajere.

Pentru probele medii se recoltează apa la intervale de 30'—60' în cantităţi fixe, amestecată toată într-o sticlă comună.

Pentru probe medii proporţionale, se recoltează probele de apă la intervale de 30'—60' în cantităţi variate, proporţional cu debitul efluentului şi se amestecă toate într-o sticlă comună.

Pentru recoltarea apelor de suprafaţă sau a apelor reziduale se pot face recoltări continue, folosind un echipament automat care elimină eroarea introdusă prin recoltările manuale.

Cantitatea de apă recoltată depinde de analizele care trebuie efec-tuate, aceasta variind între 500 ml până la 20 litri.

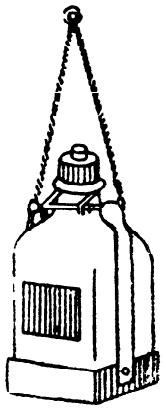


Fig. 2. — Dispozitiv pentru recoltarea apei de la adâncime.

1.7.3. CONSERVAREA PROBELOR DE APĂ

Un alt aspect important al procesului de recoltare este grija pentru conservarea probelor pentru analiză, deoarece analiza apei are o valoare limitată dacă probele au suferit modificări fizico-chimice sau biologice în timpul transportului sau păstrării.

În general este indicat să treacă un timp foarte scurt — de maximum 4 ore — între recoltare și analiza probelor de apă.

Schimbările de temperatură și presiune pot avea ca rezultat pierderea unor substanțe în stare gazoasă (O_2, CO_2, H_2S, Cl_2, CH_4), fapt pentru care este recomandat ca determinările de gaze să se facă la locul de recoltare sau să se fixeze, tratându-se cu diverși reactivi, astfel:

— pentru fixarea *oxigenului* dizolvat se adaugă 2 ml clorură manganoasă 50% și 2 ml amestec de IK 15% și NaOH 35%, pentru 200 ml apă;

— pentru *hidrogenul sulfurat* se adaugă 2 ml acetat de cadmiu, sau de zinc 5%, pentru 200 ml apă.

Activitatea microbiană poate schimba balanța amoniac-nitriți-nitrați, sau poate descrește conținutul în compuși organici care se degradează rapid, de aceea pentru conservarea *formelor de azot* și a substanțelor organice în genere, se recoltează apa separat în flacoane, în care s-au introdus 2 ml H_2SO_4 1 : 3, pentru 1 litru de apă (înainte de a fi analizată proba de apă se neutralizează):

— pentru conservarea *fenolilor* se adaugă 0,5 g NaOH, pentru 1 litru de apă.

Pentru ionii metalelor grele, se recomandă acidifierea probelor la pH în jur de 3,5, care are ca scop împiedicarea precipitării și a reținerii acestor ioni de pe pereții vasului în care se face recoltarea.

Probele conservate trebuie ținute la temperatura de 6°—10°C și luate în lucru după cum urmează:

— pentru apele curate, analizele se fac până la cel mult 72 ore din momentul recoltării;

— pentru apele cu poluare medie, până la 48 ore din momentul recoltării;

— pentru apele poluate, până la 12 ore din momentul recoltării probei.

1.7.4. TRANSPORTUL PROBELOR

Flacoanele cu probele de apă vor fi transportate în ambalaj izoterm și care să le ferească de loviri.

Probele recoltate vor fi însoțite de o *fișă de recoltă* care trebuie să cuprindă:

informații generale

— numele și prenumele persoanei care a făcut recoltarea;

— localitatea și denumirea sursei de apă;

— folosința apei;

— data, ora și locul unde s-a făcut recoltarea;

— scopul analizei;

pentru apa recoltată din fântâni:

— caracterul fântânii (publice, particulare, dacă deservește una sau mai multe gospodării);

— adâncimea până la oglinda apei și grosimea stratului de apă până la fundul fântânii;

— felul construcției și starea pereților fântânii;

— dispozitivul de scoatere a apei (cumpănă, roată, pompă etc.);

— distanța față de sursele de impurificare posibile (grajduri, latrine, depozite de gunoi etc.) și cum este amplasată fântâna față de sursele de impurificare (amonte sau aval);

— dacă apa se tulbură după ploi;

pentru apa de suprafață:

— distanța de la mal până la locul de unde s-a luat proba;

— adâncimea apei;

— natura geologică a terenului;

— condițiile meteorologice în momentul recoltării și cu 5 zile înainte;

— dacă locul recoltării este în amonte sau în aval de punctul de deversare a vreunui efluent;

pentru ape reziduale:

— se va specifica felul probei (unică, medie sau medie proporțională)

— la denumirea locului de recoltare se va indica întreprinderea, secția, efluentul (general sau parțial), teritoriul tributar canalizării.

1.8. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A APEI

Analiza fizico-chimică a apei constă în determinarea proprietăților organoleptice și fizice precum și a compoziției chimice.

Analiza apei se execută după un plan bine stabilit, ținând cont de sensibilitatea mai mare sau mai redusă a proprietăților și componenților apei. În acest sens, unele determinări se fac la *locul de recoltare*, astfel:

— determinările organoleptice (gust, miros), determinarea temperaturii, fixarea oxigenului dizolvat și a hidrogenului sulfurat, determinarea clorului rezidual, a bioxidului de carbon liber și agresiv, determinarea de pH.

Alte determinări se fac în *primele 4 ore* de la recoltare, dacă apele nu au fost conservate:

— determinarea turbidității, a suspensiilor, determinarea reziduului, fix, determinarea fosfaților, a oxidabilității (CCO), a formelor de azot, determinarea fierului, a durității temporare (carbonatată), a manganului.

Determinări care se efectuează în *primele 24 de ore* de la recoltarea probelor:

— determinarea alcalinității și aciditații, determinarea durității totale, a calciului și magneziului, determinarea fluorului.

Celelalte determinări se vor efectua în funcție de stabilitatea substanțelor respective în apă.

1.8.1. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR ORGANOLEPTICE

Proprietățile organoleptice ale apei sunt reprezentate de acele caracteristici care impresionează organele noastre de simț. În cele ce urmează ne-am limitat doar la acele proprietăți care de fapt se determină exclusiv cu organele de simț. Este vorba de gustul și mirosul apei.

Gustul apei este dat de conținutul în substanțe chimice și în primul rând de sărurile minerale și de gazele dizolvate (cele mai importante fiind oxigenul și bioxidul de carbon). Excesul sau carența unora din aceste componente poate imprima apei un gust neplăcut (fad, sălciu, amar, metalic, dulceag etc.).

Mirosul apei este legat de asemenea de prezența în exces a unor elemente naturale sau provenite prin impurificarea apei, ca și din unele transformări la care sunt supuse în apă anumite substanțe chimice mai ales poluante.

Atât gustul, cât și mirosul apei, deși au ca principală caracteristică un mare grad de subiectivitate, totuși au, din punct de vedere sanitar, o valoare deosebită. În primul rând influența lor asupra utilizării apei este hotărâtoare, deoarece reacțiile psihice pe care le determină pot duce la limitarea până la excluderea folosirii apei respective. Așa cum s-a arătat mai sus, ele determină și unele reacții adverse din partea organismului care uneori nu rămân fără urmări asupra stării de sănătate.

În același timp însă gustul și mirosul apei pot servi și ca indicatori de poluare a apei tocmai datorită modificării lor prin diversele elemente poluante. Deși au o valoare mai limitată, din acest ultim punct de vedere, totuși nu trebuie excluse. De aceea determinarea proprietăților organoleptice ale apei reprezintă una din determinările cele mai importante în aprecierea sanitară a apei.

1.9.1.1. DETERMINAREA MIROSULUI APEI

Generalități: apa potabilă nu trebui esă aibă miros caracteristic. Unele substanțe poluante imprimă apei un miros particular făcând apa improprie consumului. Cauza principală a mirosului particular al apei se datorește prezenței substanțelor chimice, mai ales organice, insecticidelor și fertilizatorilor ce se folosesc în agricultură, algelor, precum și a unor substanțe adjuvante ce se adaugă detergenților. Algele imprimă apei miros aromatic și de pește (cum sunt diatomeele și flagelatele pigmentate) și miros de iarbă (algele verzi și albastre). Materialul odorizant este reținut în cea mai mare parte în celulele algelor după moartea acestora. În urma distrugerii pereților celulei și mai ales la pH acid substanțele odorizante sunt eliberate în mediul apos.

Principiul metodei: perceperea mirosului se face atât la rece (20°—50°) cât și la cald (60°), de persoane care nu au consumat în prealabil alimente sau băuturi iritante pentru mucoasale buco-nazale.

Determinarea mirosului se face la locul de recoltare sau în camere lipsite de orice miros particular, efectuându-se determinări calitative și cantitative.

Determinarea calitativă constă în compararea mirosului probei de apă cu un miros cunoscut.

Material necesar: — cilindru gradat de 250 ml,
— sticlă de ceas,
— baie de apă,
— termometru.

Modul de lucru: într-un cilindru de 250 ml se introduc aproximativ 150 ml apă de analizat, se acoperă cu o sticlă de ceas și după câteva mișcări de rotație a cilindrului se ridică sticla de ceas și se aspiră aerul din cilindru. Se încălzește apoi cilindrul acoperit cu sticla de ceas, la 60°C pe baia de apă, după care se aspiră din nou aerul din cilindru, după îndepărtarea sticlei de ceas. Notarea mirosului se face comparându-l cu un miros cunoscut (aromatic, de iarbă, mucegai, pește, hidrogen sulfurat, de medicament, lemn umed, miros de baltă, miros nedefinit).

Exprimarea cantitativă a mirosului se face după gradul de intensitate conform tabelului IV.

1.8.1.2. DETERMINAREA GUSTULUI APEI

Generalități: apa potabilă trebuie să aibă un gust plăcut. Gustul particular al apei este determinat de prezența sărurilor minerale și a substanțelor organice prezente în apă când acestea depășesc anumite limite, astfel: concentrații crescute de fier în apă imprimă gust metalic, calciul dă gust sălciu, magneziul gust amar, clorurile gust sărat. Poluarea apei cu conținut intestinal dă apei un gust dulceag respingător, cu urină dă gust sărat, iar cu substanțe vegetale dă un gust de pământ, flori, pește etc. Actinomiceții sunt microorganisme unicelulare filamentoase care sunt larg răspândite în sol și apă și care imprimă apei un gust de pământ. Apele care se supun dezinfecției prin clor, în prezența unor cantități foarte mici de fenoli capătă gust medicamentos prin formare de clor-fenol.

S-a observat un sinergism între unele substanțe care produc gustul și mirosul apei astfel că pragul unui amestec de aceste substanțe este mai mare decât al fiecărui component separat.

Principiul metodei: aprecierea gustului apei se face de persoane dotate cu o finețe a simțului gustativ. Sunt excluși fumătorii, consumatorii de alcool și persoanele care consumă apa supusă analizei în mod curent.

Determinarea gustului se face la locul de recoltare și numai în cazul când nu există nici un pericol de contaminare microbiană, virotică sau de intoxicare.

Tabelul IV

Exprimarea cantitativă a mirosului și gustului apei

Mirosul și gustul	*Intensitatea*	*Gradul*
Fără miros și gust	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	pronunțat	4
Puternic încât nu se poate consuma	foarte puternic	5

Gustul se determină calitativ și cantitativ. Determinarea calitativă constă în compararea gustului apei cu un gust cunoscut.

Modul de lucru: înainte de determinarea gustului, operatorul își va clăti gura cu apă lipsită de gust și miros. Se ia apoi în gură o cantitate mică din apa de analizat și se trece dintr-o parte în alta, apoi se aruncă. Se mai ia încă o dată o porțiune mică din apă și se ține, în partea interioară a gurii, în contact cu papilele gustative ale limbii, fără a se agita, timp de 5—10 secunde, se înghite apoi ușor, după care rămâne un gust imediat după deglutiție. Notarea gustului se face comparându-l cu un gust cunoscut (sărat, amar, dulce, acru, special).

Exprimarea cantitativă a gustului apei se face după gradul de intensitate conform tabelului IV.

1.8.2. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE

Proprietățile fizice ale apei sunt reprezentate în primul rând de acele caracteristici care au la bază metode obiective de determinare. Ele includ și caracteristici care acționează evident asupra organelor de simț, dar care nu se determină exclusiv cu ajutorul acestor organe.

Ca și proprietățile organoleptice, proprietățile fizice în cea mai mare parte determină efecte psihice care pot conduce la acțiuni de limitare a folosinței apei respective. Proprietățile fizice însă, tocmai datorită caracterului lor obiectiv, au o valoare mult mai ridicată în ceea ce privește evidențierea procesului de poluare a apei. Astfel, culoarea apei poate evidenția prezența în cantitate crescută a unor poluanți solubili în apă, în timp ce turbiditatea arată prezența unor substanțe insolubile. Chiar și temperatura apei poate fi un indicator indirect de poluare, mai ales pentru apele subterane, unde se știe că temperatura este constantă. Variații ale acestei temperaturi însă, paralel cu variațiile temperaturii aerului, indică existența unei comunicări cu exteriorul și deci posibilitatea de pătrundere în sursa de apă a poluanților din afară. Mai mult chiar, în ultimul timp datorită pătrunderii în apele naturale ale unor ape reziduale calde, se vorbește din ce în ce mai mult de poluarea temică a apelor, iar temperatura este, în acest caz, un indice direct de poluare a apei, mai ales a celei de suprafață. Temperatura însă poate exercita și efecte nocive asupra omului. Astfel, apa rece (sub 5°) produce scăderea rezistenței locale cu favorizarea faringitelor, traheitelor, bronșitelor etc., iar apa caldă (peste 17°) are gust neplăcut, nu satisface setea, iar uneori prezintă chiar senzația de greață și vomă.

În cadrul proprietăților fizice ale apei este cuprinsă și radioactivitatea, care însă nu face obiectul prezentei lucrări datorită caracteristicilor sale deosebite cât și metodelor de determinare cu totul aparte.

1.8.2.1. DETERMINAREA TEMPERATURII APEI

Generalități: temperatura apelor de suprafață variază în funcție de temperatura aerului, în timp ce temperatura apelor de profunzime este constantă.

Principiul metodei: citirea indicatorilor unui termometru gradat în zecimi de grad după introducerea lui în apa de analizat.

Material necesar: — termometru gradat în zecimi de grad,
— un vas izoterm de 5—10 litri.

Modul de lucru: se introduce termometrul în apa de cercetat şi citirea temperaturii se face după 10' de la introducerea termometrului fără a-l scoate din apă. Dacă condiţiile nu permit introducerea directă a termometrului la punctul de luare a probei de apă, se recoltează un volum de 5—10 litri din apa de analizat într-un vas care trebuie protejat de razele solare şi în care se introduce direct termometrul, iar după 10' se face citirea temperaturii apei.

Determinarea temperaturii se efectuează numai în locul de recoltare şi dacă este posibil direct în sursa de apă.

Paralel cu determinarea temperaturii apei se determină şi temperatura aerului.

1.8.2.2. DETERMINAREA CULORII APEI

Generalităţi: culoarea naturală a apei este dată de acizii humici, lignină, tanin, compuşi flavonici şi unele săruri minerale dizolvate. O apă colorată intens indică o poluare cu substanţe toxice. Determinarea culorii se poate face calitativ şi cantitativ.

1.8.2.2.1. METODA CALITATIVĂ

Principiul metodei: culoarea apei de analizat se compară cu culoarea apei bidistilate.

Material necesar: tuburi colorimetrice.

Modul de lucru: într-un tub colorimetric se introduce proba de apă iar în alt tub identic cu primul se introduce apa bidistilată. Se compară culoarea probei de apă faţă de apa bidistilată privind pe verticală pe un fond alb. Se notează culoarea observată a probei de apă comparativ cu apa bidistilată (galben, galben-verzui, verde etc.).

1.8.2.2.2. METODA CANTITATIVĂ

Principiul metodei: coloraţia apei se compară cu o scară colorimetrică preparată din soluţie de platino-cobalt sau bicromat-cobalt.

Metoda cu platino-cobalt

Reactivi şi material necesar: — tuburi colorimetrice,
— soluţie de platino-cobalt: se prepară din 1,245 g cloro-platinat de potasiu (K_2PtCl_6), 1 g clorură de cobalt ($CoCl_2.6H_2O$) cristalizată şi 100 ml acid clorhidric. Se dizolvă cloro-platinatul de potasiu şi clorura de cobalt în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml. Se adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat şi se

aduce apoi la semn cu apă bidistilată. Culoarea acestei soluții corespunde la 500 grade de culoare. Soluția se poate păstra la rece și întuneric timp de un an.

Modul de lucru: se iau 100 ml din apa de analizat și se introduc într-un tub colorimetric apoi se compară culoarea cu o scară de etalonare preparată după schema de mai jos:

Soluția de platino-cobalt	ml	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Apă bidistilată	ml	100	98	96	94	92	90	88	86	84
Grade de culoare		0	10	20	30	40	50	60	70	80

Culoarea se exprimă în grade de culoare. Un grad de culoare reprezintă colorația produsă de o soluție care conține 1 mg platină/dm^3 sub formă de ioni de cloro-platinat.

Metoda cu bicromat-cobalt

Reactivi: soluția I: se cântăresc 0,0875 g bicromat de potasiu uscat în prealabil timp de 24 ore la etuvă la 105° și apoi ținut la exsicator, și 2 g sulfat de cobalt ($CoSO_4.7H_2O$), care se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml dizolvându-se în câțiva ml de apă bidistilată. Se adaugă 1 ml H_2SO_4 concentrat și apoi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;

— soluția II: într-un balon cotat de 1 000 ml se introduc aproximativ 500 ml apă bidistilată și 1 ml H_2SO_4 conc. apoi se completează până la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat limpede și se introduc într-un tub colorimetric și se compară cu scara de etalonare preparată după schema de mai jos:

Soluția I	ml	0	1	2	3	4	5	6	7	10	12	14	16
Soluția II	ml	100	99	98	97	96	95	94	93	90	88	86	84
Grade culoare		0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

Obs.: dacă apa de analizat este tulbure se lasă scurt timp să se sedimenteze sau se centrifughează înainte de determinare. Nu se filtrează prin hârtie de filtru deoarece aceasta are un efect decolorant asupra probei de apă.

Apele a căror culoare este mai intensă de 80 grade se vor dilua, iar la calcul se va ține seama de diluție.

1.8.2.2 3. METODA PRIN COMPARARE CU DISCURI COLORATE

Pentru teren este mai comod de a se compara culoarea apei cu culoarea unor discuri din sticlă a căror culoare corespunde intensității coloraței scării preparată cu soluție de platino-cobalt.

1.8.2.3. DETERMINAREA TURBIDITĂȚII APEI

Generalități: turbiditatea apei este dată de particule foarte fine aflate în suspensie, care nu sedimentează în timp. O apă tulbure este refuzată de consuumator și totodată prezintă și un pericol epidemiologic, deoarece particulele în suspensii pot constitui un suport nutritiv pentru germeni.

Determinarea turbidității se poate face calitativ, semicantitativ și cantitativ.

1.8.2.3.1. METODA CALITATIVĂ

Principiul metodei: apa de analizat se compară cu apa bidistilată.

Material necesar: — tuburi colorimetrice.

Modul de lucru: într-un tub colorimetric se introduc 100 ml apă de analizat, iar în alt tub identic cu primul se introduc 100 ml apă bidistilată. Se compară turbiditatea probei de apă față de apa bidistilată privind pe verticală pe un fond alb. Rezultatul se exprimă, în funcție de intensitatea tulburării (limpede opalescentă, tulbure etc.).

1.8.2.3.2. METODA SEMICANTITATIVĂ

Principiul metodei: se determină înălțimea stratului de apă de la care se observă clar banda neagră a dispozitivului de determinare.

Material necesar: — turbidimetrul este un tub de sticlă mată sau învelit într-un manșon metalic înalt de 1 m și cu diametrul de 2 cm, având la partea inferioară un disc alb pe care se află o bandă neagră. Discul este luminat de o lampă care dă o lumină difuză. Tubul este prevăzut la partea de jos, lateral, cu un robinet care este divizat de la 0 la 80 cm (fig. 3).

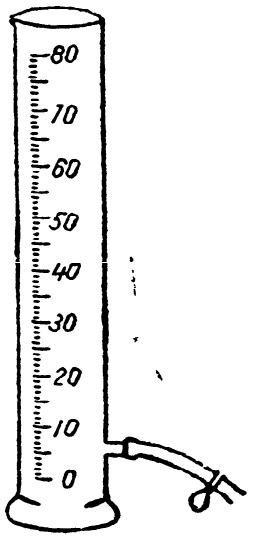


Fig. 3. — Turbidimetrul.

Modul de lucru: se umple tubul cu apa de analizat și se privește de sus în jos pentru a vedea banda neagră de pe disc. În cazul când banda nu este vizibilă se scoate apa din tub prin robinetul lateral până ce banda devine vizibilă. Se citește înălțimea coloanei de apă și se clasifică astfel:

— apă limpede, când înălțimea coloanei de apă este de 60 cm sau mai mult;

— apă opalescentă, când înălțimea coloanei este între 30—60 cm;

— apă tulbure, când înălținea coloanei de apă este sub 30 cm.

1.8.2.3.3. METODA CANTITATIVĂ

Principiul metodei: pentru măsurarea turbidității se folosește efectul Tyndall prin care un lichid tulbure devine strălucitor când este traversat de un fascicul luminos (datorită faptului că particulele în suspensie difu-

zează lateral o parte din razele luminoase) sau prin măsurarea absorbției luminii de către particulele aflate în suspensie.

Reactivi și material necesar: — soluția etalon preparată din caolin sau pământ de infuzori 100 mg/dm³ se obține astfel: se cântăresc cca 10 g pământ de infuzori sau caolin într-o capsulă de platină peste care se adaugă HCl 1:2 până se acoperă, pentru îndepărtarea carbonaților. Se spală apoi bine cu apă bidistilată, prin decantare până la îndepărtarea completă a reacției acide. Capsula cu substanță se usucă pe baia de apă, se calcinează la roșu pentru îndepărtarea substanțelor organice, și după răcire se mojarează fin într-un mojar de agat. Din pulberea fin mojarată se cântăresc cca 5 g și se pun într-un pahar Berzelius peste care se toarnă 1 litru de apă bidistilată, agitându-se din când în când cu o baghetă timp de 2 ore, apoi se lasă în repaus 48 ore. Din lichidul supernatant se iau 100 ml (fără a tulbura sedimentul), se introduc într-o capsulă de platină tarată și se evaporă la sec pe baia de apă. Se usucă la etuvă la 105°C, se răcește în exsicator, apoi se cântărește. Se repetă operația de uscare și cântărire până la greutatea constantă. Conținutul capsulei este trecut apoi cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, cu apă bidistilată. Această soluție se diluează până se obține o suspensie de 100 mg/dm³ (exprimată în SiO_2).

Modul de lucru: din proba de apă bine omogenizată se pune în cuva de 0,5 cm drum optic de la un spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv TK, și se citește transmisia, la lungimea de undă de 500 nm. Citirea obținută se raportează la curba de etalon preparată după schema de mai jos:

Soluția etalon	ml	0,2	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Apă bidistilată	ml	19,8	19,0	18,0	16,0	12,0	8,0	4,0
Turbiditatea	grade	1	5	10	20	40	60	80

Citirea tuburilor din scară se face în aceleași condiții ca și proba după o agitare prealabilă a tubului.

Cu valorile obținute pentru fiecare concentrație din scară se trasează o curbă.

Exprimarea rezultatelor se face în grade de turbiditate, 1 grad de turbiditate corespunzând la 1 mg SiO_2/dm³ de apă.

Obs.: în lipsa dispozitivului TK citirea probelor și a etaloanelor se poate face la un spectrofotometru obișnuit, la lungimea de undă de 420 nm în cuva de 1 cm. Dacă proba de apă este colorată, se centrifughează, iar supernatantul va fi folosit ca martor față de care se va citi proba.

•

1.8.2.4. DETERMINAREA SUSPENSIILOR TOTALE

Generalități: orice substanță insolubilă în apă poate persista mai mult sau mai puțin timp în suspensie în funcție de greutatea particulei; particulele foarte ușoare sau substanțele în stare coloidală se mențin practic indefinit în suspensie, găsindu-se într-o continuă mișcare în apă. Suspensiile au importanță în procesul de tratare a apei în vederea potabilizării.

Principiul metodei: separarea particulelor în suspensie prin filtrare sau prin centrifugare și apoi cântărite.

Material necesar: — hârtie de filtru cu porozitate mică (bandă albastră),
— capsule de platină,
— baie de apă,
— etuvă termoreglabilă,
— centrifugă,
— gooch-uri sau frite de sticlă,
— pastă de azbest:

Se cântăresc aproximativ 20 g fibre de azbest de calitate foarte bună, se spală de câteva ori cu apă distilată pentru îndepărtarea impurităților. Se fierb într-un vas cu 200 ml HCl 5 N direct pe flacără timp de o jumătate de oră și apoi se continuă fierberea pe baia de apă, încă câteva ore, după care se lasă în repaus 24 de ore. Se filtrează printr-o pâlnie Büchner, se spală cu acid clorhidric diluat și încălzit și apoi cu apă distilată fierbinte până la îndepărtarea completă a ionului clor. Fibrele de azbest se trec într-o capsulă de platină, se usucă la 105°C și apoi se calcinează ușor în cuptorul de calcinare. Azbestul astfel preparat este trecut într-un vas de sticlă, se acoperă cu apă distilată și apoi se închide bine vasul. În aceste condiții fibrele de azbest se pot păstra mai mult timp.

Separarea particulelor prin filtrare se poate realiza folosind hârtia de filtru, creuzetul filtrant Gooch sau fritele de sticlă.

Modul de lucru folosind hârtia de filtru: se iau 2 capsule de platină tarate și se introduce în una din ele o anumită cantitate din apa de probă iar în cea de a doua aceeași cantitate din apa de probă filtrată prin 2 hârtii de filtru suprapuse. Se evaporă pe baia de apă până la sec, se usucă la etuvă la 105°C timp de 2 ore și după răcire în exsicator timp de o jumătate de oră se cântăresc la balanța analitică.

$$\text{Calcul: mg suspensii/dm}^3 = \frac{(A-B)}{V} \cdot 1\,000$$

A = greutatea conținutului din capsula cu apa nefiltrată (în mg) care se calculează scăzând din greutatea capsulei cu reziduu, greutatea capsulei goală.

B = greutatea (în mg) a conținutului din capsula cu apa filtrată care se calculează scăzând din greutatea capsulei cu reziduu, greutatea capsulei goală.

V = volumul de apă de analizat luat în lucru, în ml.

Observații: hârtia de filtru înainte de a fi folosită, se spală bine cu apă bidistilată pentru îndepărtarea amidonului.

Modul de lucru folosind creuzetul Gooch: se fixează Gooch-ul la un balon Kitasato și se așază pe fund un strat de azbest nu prea gros peste care se pune sita și apoi un alt strat de azbest. Se filtrează prin creuzet aproximativ 100 ml apă bidistilată, până ce apa trece limpede, se usucă la 105°C timp de o oră apoi se calcinează la 600°C, 15 minute. După răcire în exsicator se cântărește până la greutatea constantă. Gooch-ul astfel pregătit se montează la corpul de trompă și se filtrează prin el o cantitate

anumită de apă de analizat, agitată bine în prealabil. Creuzetul cu suspensiile reţinute se usucă la etuvă la 105°C şi după răcire în exsicator se cântăreşte. Operaţia de uscare şi cântărire se repetă până la greutatea constantă, adică diferenţa dintre 2 cântăriri succesive să nu fie mai mare de 2 unităţi la a patra zecimală (0,2 mg).

Calcul: mg suspensii/dm³ $= \frac{G-g}{V} \cdot 1\,000$

G = greutatea Gooch-ului cu suspensia reţinută, în mg,
g = greutatea Gooch-ului gol, în mg,
V = volumul apei de analizat luat în lucru, în ml.

Modul de lucru folosind frita de sticlă: se aleg fritele de sticlă de o porozitate convenabilă, se spală cu acid clorhidric cald şi se clătesc bine cu apă de robinet, apă distilată şi bidstilată. Se usucă la 105°C şi după răcire se cântăresc. Se fixează frita la un corp de trompă şi apoi se filtrează o cantitate anumită de apă de analizat. Se usucă din nou la etuvă şi apoi se cântăreşte.

Calcul: mg suspensii/dm³ $= \frac{G-g}{V} \cdot 1\,000$

G = greutatea fritei cu suspensia, în mg,
g = greutatea fritei goală, în mg,
V = volumul de apă de analizat luat în lucru, în ml.

Modul de lucru folosind metoda centrifugării: se iau 50 ml apă de analizat şi se introduc într-un tub de centrifugă. Se centrifughează la 3 000 turaţii timp de 15 minute, apoi se îndepărtează supernatantul prin sifonare fără a perturba depozitul. Se introduce apă bidistilată în eprubeta de centrifugă (aproximativ 20 ml), se agită şi se centrifughează din nou şi apoi se sifonează supernatantul. Se repetă această operaţie de spălare cu apă bidistilată şi centrifugare de 2—3 ori. Suspensia din tubul de centrifugă este trecută cantitativ într-o capsulă de platină tarată, se evaporă pe baia de apă la sec şi se usucă apoi la etuvă la 105°C până la greutatea constantă.

Calcul: mg suspensii/dm³ $= \frac{G-g}{V} \cdot 1\,000$

G = greutatea capsulei cu suspensia, în mg,
g = greutatea capsulei goală, în mg,
V = volumul de apă luat în lucru, în ml.

Observaţii: pentru determinarea suspensiilor, apa de analizat trebuie bine agitată înainte de efectuarea determinării.

1.3.2.5. DETERMINAREA SEDIMENTULUI

Generalităţi: cantitatea de suspensii sedimentabile timp de 2 ore se numeşte sediment. Cantitatea de sediment foloseşte proiectantului pentru calcularea bazinelor de decantare şi a instalaţiilor necesare pentru tratarea apei.

Principiul metodei: separarea particulelor în suspensie, sedimentabile timp de 2 ore datorită forței gravitaționale și estimarea lor cantitativă.

Material necesar: — pahar Imhoff,
— capsulă de platină,
— baie de apă,
— etuvă termoreglabilă,
— balanță analitică.

Modul de lucru: proba de apă bine omogenizată este introdusă în paharul Imhoff pînă la diviziunea de 1 000 ml înscrisă pe pahar. Se lasă în repaus și se citește nivelul la care a ajuns sedimentul direct pe gradația de pe pahar în cm^3 după 5 minute, 10 minute, 15 minute, 30 minute, 60 minute și 120 minute.

Pentru determinarea gravimetrică a sedimentului format timp de 2 ore se procedează astfel: se sifonează din lichidul supernatant o cantitate anumită, într-o capsulă de platină tarată. Se evaporă pe baia de apă la sec, se usucă la 105°C, se răcește ½ oră în exsicator, apoi se cântărește.

Calcul: mg sediment/dm^3 = G — G_1

G = greutatea suspensiilor totale determinate după metoda descrisă mai sus exprimată în mg/dm^3,

G_1 = greutatea suspensiilor rămase în apă după un repaus de 2 ore, exprimată în mg/dm^3.

1.8.3. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE

Proprietățile fizico-chimice fac trecerea între caracteristicile fizice arătate anterior și cele chimice care vor fi prezentate ulterior.

Deși mai puțin bine conturate, aceste proprietăți includ o serie de caracteristici care se bazează atât pe determinări fizice, cât și chimice și sunt reprezentate de pH-ul apei, reacția titrată, respectiv alcalinitatea și aciditatea apei, potențialul oxido-reducător și reziduu (fix și calcinat), determinări care în tratatele clasice sunt incluse parțial în proprietățile fizice și parțial în cele chimice sau numai în acestea din urmă.

Separarea lor într-o grupă aparte s-a axat mai ales pe motive didactice pentru a facilita înțelegerea și interpretarea corectă a analizei fizico-chimice a apei.

1.8.3.1. DETERMINAREA pH-ului APEI

Generalități: pH-ul apelor variază puțin față de pH-ul neutru datorită prezenței CO_2, bicarbonaților și carbonaților. Apele dure au pH-ul mai ridicat comparativ cu apele moi. pH-ul apelor reziduale poate fi acid sau alcalin și constituie o cauză a perturbării echilibrului biologic al

bazinului receptor, împiedicând desfăşurarea normală a procesului de autopurificare. Pentru determinarea pH-ului apei se folosesc metode colorimetrice şi electrometrice.

1.8.3.1.1. METODA COLORIMETRICĂ

Principiul metodei: în proba de apă se introduce un indicator şi se compară cu o scară de etalonare sau cu discuri colorate ce corespund la diferite valori ale pH-ului.

Metoda colorimetrică folosind c mparatorul Hellige

Material special: — comparator Hellige,
— discuri colorate,
— indicator pentru diferite valori de pH.

Modul de lucru: într-una din cuvele aparatului se introduc 10 ml de apă de analizat şi 0,5 ml indicator potrivit pH-ului apei de analizat. Se agită şi se introduce cuva în orificiul din dreapta aparatului. În cealaltă cuvă se introduc 10 ml apă de analizat fără indicator şi se amplasează în oficiul din stânga al aparatului. Se roteşte discul respectiv până se obţine o uniformitate de culoare a câmpului vizual. Se citeşte pH-ul direct pe disc.

Metoda colorimetrică folosind scara de comparare

Reactivi: — roşu de metil 0,1 g se dizolvă în 100 ml alcool etilic în care se adaugă 7,4 ml soluţie de NaOH 0,05 N şi se completează volumul până la 500 ml cu apă bidistilată;

— albastru de bromtimol, 0,1 g se dizolvă în 50 ml alcool etilic în care se adaugă 3,8 ml NaOH 0,05 N şi se completează cu apă bidistilată până la 250 ml;

— amestecul de indicatori: soluţia de roşu de metil şi albastru de bromtimol se amestecă în proporţie de 1 : 2 şi se păstrează în sticlă brună, la rece şi întuneric;

— clorură de cobalt, 59,5 g ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml, în HCl 1% şi se completează la semn cu HCl 1%;

— clorură ferică, 45,05 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) se dizolvă în soluţie de HCl 1% într-un balon cotat de 1 000 ml şi se aduce la semn cu soluţie de HCl 1%.

— clorură de cupru 400 g ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) se dizolvă în soluţie de HCl 1% într-un balon cotat de 1 000 ml şi se aduce la semn tot cu soluţie de HCl 1%;

— sulfat de cupru, 200 g ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) se dizolvă în soluţie de H_2SO_4 1% într-un balon cotat de 1 000 ml şi se aduce la semn cu soluţie de H_2SO_4%.

Modul de lucru: se iau 10 ml apă de analizat şi se introduc într-o eprubetă peste care se adaugă 0,6 ml din amestecul de indicatori. Se agită şi coloraţia obţinută se compară cu o scară de etalonare întocmită după schema de mai jos:

pH		5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
Soluţie de $CoCl_2$	ml	1,35	1,30	1,40	1,40	1,40	1,80	1,80	2,10	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Soluţie de $FeCl_3$	ml	5,85	5,50	5,50	5,00	4,25	3,05	2,50	1,80	1,60	1,10	1,05	1,00	1,00	0,80
Soluţie de $CuCl_2$	ml	0,05	0,15	0,20	0,40	0,70	1,00	1,15	1,75	1,80	2,25	2,20	2,10	2,00	1,80
Soluţie de $CuSO_4$	ml	—	—	—	—	—	0,40	1,05	1,10	1,90	2,20	3,10	4,00	4,30	5,00
Apă bidistilată	ml	2,25	3,05	2,85	3,20	3,65	3.75	3,50	3,25	2,50	2,25	1,45	0,70	0.50	0 40

Obs: Apa bidistilată folosită trebuie să aibă pH-ul neutru. Dacă tuburile din scară sunt înfiolate, scara se poate păstra mai mult timp. Pentru siguranţă se recomandă o verificare anuală.

Metoda colorimetrică are următoarele inconveniente:

— nu se poate folosi pentru apele tulburi sau colorate;

— apele cu salinitate crescută pot modifica tenta indicatorului;

— clorul rezidual poate distruge parţial indicatorul sau poate intensifica tenta lui.

1.8.3.1.2. METODA ELECTROMETRICĂ CU ELECTROD DE STICLĂ

Principiul metodei: diferenţa de potenţial existentă între un electrod de sticlă şi un electrod de referinţă (calomel — KCl saturată), introduşi în proba de apă de analizat, variază liniar cu pH-ul probei.

Reactivi şi material necesar — potenţiometru pentru PH;
— electrod de sticlă;
— electrod de referinţă de calomel;
— soluţie de clorură de potasiu saturată;
— soluţie tampon pentru pH = 4, pH = = 6,88 şi pH = 9,22.

Soluţia tampon pentru pH = 4 se prepară din : 10,21 g ftalat acid de potasiu care se dizolvă în câţiva ml apă bidistilată, apoi se completează până la 1000 ml cu apă bidistilată;

— soluţia tampon de fosfaţi pH = 6,88 se prepară din 3,402 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4), 3,549 g fosfat disodic (Na_2HPO_4) care se dizolvă în câţiva ml apă bidistilată, apoi se diluează cu apă bidistilată până la 1 000 ml;

— soluție tampon de borat de sodiu pH = 9,22 : 3,81 g borat de sodiu cu 10 molecule H_2O se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, apoi se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată ;

— apa bidistilată fiartă și răcită.

Modul de lucru : echilibrarea aparatului după instrucțiunile de utilizare a aparatului. Etalonarea aparatului se efectuează folosind soluțiile tampon cu pH cunoscut și se corectează cu ajutorul butonului de corectare a abaterii. După spălarea electrozilor cu apă bidistilată și clătirea lor cu apă de analizat se introduc în apa de analizat și se citește pH-ul direct pe indicatorul de pe aparat. Temperatura probei trebuie să fie menținută la 20°C cu variații de ±0,5°C. Se repetă operația încă de 2 ori și se ia ca valoare a pH-ului media celor 3 citiri.

Calcul : rezultatul se exprimă în pH după ce se face media a trei determinări.

Obs. : Este recomandat, dacă este posibil, ca electrozii aparatului să se introducă direct în sursa de apă de analizat. În caz contrar se recoltează apa într-un vas și determinarea se efectuează la locul de recoltare. Metoda electrometrică este mai precisă și poate fi utilizată și pentru ape tulburi sau colorate.

1.8.3.2. DETERMINAREA ALCALINITĂȚII APEI

Generalități : alcalinitatea apei este dată de prezența bicarbonaților, carbonaților alcalini, alcalino-teroși și a hidroxizilor.

Principiul metodei : neutralizarea unei cantități din apa de analizat cu un acid diluat în prezența de indicator.

Alcalinitatea determinată în prezența fenolftaleinei (pH = 8,2) constituie alcalinitatea permanentă și este dată de bazele libere și de carbonații alcalini :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$K_2CO_3 + HCl \rightarrow KHCO_3 + KCl$$

Alcalinitatea determinată în prezența *metil-oranjului* (pH = 4,4) constituie alcalinitatea totală și este dată de bazele libere, carbonații și bicarbonații alcalini.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$K_2CO_3 + HCl \rightarrow KHCO_3 + H_2O$$
$$Ca(HCO_3)_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2CO_3$$

Interferență : determinarea este interferată de prezența clorului rezidual care este îndepărtat prin tratarea apei de analizat cu câteva picături de tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Recoltarea probelor : se face în flacoane de pirex sau polietilenă, care vor fi păstrate la rece până se vor lua în lucru, determinarea efectuându-se în prima zi de la recoltare.

Reactivi : — acid clorhidric 0,1 N

— fenolftaleină, soluție 1% în alcool etilic 70%. Se dizolvă 1 g fenolftaleină în câțiva ml de alcool etilic 95% apoi se completează

volumul până la 100 ml cu alcool etilic 70%. Se neutralizează cu o soluţie de NaOH 0,1 N până la apariţia coloraţiei slab roz.

— metiloranj 0,1% în apă;

— tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Obs.: apa bidistilată folosită la prepararea reactivilor nu trebuie să aibă pH-ul mai mic de 6. În caz că pH-ul este mai mic, apa bidistilată se fierbe înainte de folosire 15 minute, apoi se lasă să se răcească la temperatura camerei.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat şi se introduc într-o capsulă de porţelan, peste care se adaugă 2 picături de fenolftaleină. Dacă nu apare coloraţia roz, alcalinitatea permanentă este zero (pH-ul apei este sub 8,2). În cazul apariţiei coloraţiei roz, proba se titrează cu HCl 0,1 N până la incolor şi se obţine alcalinitatea permanentă.

Calculul: ml $HClN/dm^3 = V.f$

V = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrare

f = factorul acidului clorhidric 0,1 N.

Dacă în prezenţa fenolftaleinei nu a apărut coloraţia roz se trece la determinarea alcalinităţii totale folosind ca indicator metiloranjul. Se măsoară 100 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer, se adaugă 2—3 picături de metiloranj şi se titrează cu HCl 0,1 N până ce culoarea virează de la galben-citrin la galben-portocaliu.

Calcul: acelaşi ca la determinarea alcalinităţii permanente.

1.5.3.3. DETERMINAREA ACIDITĂŢII APEI

Generalităţi: aciditatea apei este determinată de prezenţa bioxidului de carbon liber, a acizilor minerali şi a sărurilor acizilor tari cu bazele slabe. Aciditatea surselor naturale de apă este foarte puţin posibilă, prezenţa ei indicând o poluare cu ape reziduale.

Principiul metodei: neutralizarea probei de apă cu o bază în prezenţa unui indicator.

Aciditatea determinată în prezenţa *fenolftaleinei* constituie aciditatea totală şi se datoreşte prezenţei bioxidului de carbon liber.

Aciditatea determinată în prezenţa *metiloranjului* constituie aciditatea reală datorită prezenţei acizilor minerali.

Interferenţe: clorul rezidual interferează în determinare şi se înlătură cu câteva picături de tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Recoltarea: se face în sticle de pirex sau polietilină şi determinarea se efectuează în ziua recoltării.

Reactivi: — hidroxid de sodiu 0,1 N se prepară din soluţie saturată de hidroxid de sodiu astfel: se cântăresc 550 g NaOH care se dizolvă în 500 ml apă bidistilată şi se lasă în repaus în sticla închisă cu dop de cauciuc. Se decantează supernatantul prin sifonare şi se determină concentraţia cu un acid mineral titrat. Se diluează apoi soluţia de hidroxid pentru a obţine o soluţie de NaOH 0,1 N. Diluţia se face cu apă fiartă şi răcită.

— fenolftaleina 1% în alcool 70%,
— metiloranj 0,1%.

Modul de lucru: pentru determinarea acidității totale se iau 100 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer și se titrează cu soluția de NaOH 0,1 N în prezența a 2 picături de fenolftaleină până la apariția colorației roz persistentă.

Calcul: ml NaOH N/dm³ = V.f

V = ml NaOH 0,1 N folosiți și titrare

f = factorul soluției de NaOH 0,1 N.

Dacă apa de analizat are pH-ul mai mare de 4,5 aciditatea datorită acizilor minerali este zero. În cazul când pH-ul este sub 4,5 aciditatea reală se determină astfel: se iau 100 ml apă de analizat și se adaugă 2—3 picături de metiloranj și se titrează cu NaOH 0,1 N până ce coloratia galben-portocaliu virează spre galben-citrin.

Calcul: același ca și pentru determinarea acidității totale.

Obs.: pentru determinarea acidității apelor tulburi sau colorate se pot folosi aparate de titrare automate asociate cu un pH-metru.

1.8.3.4. DETERMINAREA POTENȚIALULUI REDOX (rH)

Generalități: potențialul de oxido-reducere exprimat în rH este logaritmul cu semn schimbat al presiunii hidrogenului gazos (în atmosferă) în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat în soluție. Puterea reducătoare a unei ape va fi cu atât mai mare cu cât valoarea rH-ului va fi mai mică. Astfel la valorile rH-ului între 0—27 apa este considerată ca reducătoare iar la valorile rH-ului între 28—54 apa este considerată ca oxidantă.

Principiul metodei: determinarea presiunii „P" se face prin calcul în urma măsurătorii diferenței de potențial între un electrod normal de hidrogen și un electrod de platină introduși în apă. Diferența de potențial V—V' este legată de presiunea P prin relația:

$$V - V' = \frac{RT}{F} \lg \frac{[H]}{\sqrt{P}}$$

unde: P = presiunea în atmosfere,
F = constanta lui Faraday, 96 500 coulombi,
R = constanta gazelor perfecte,
T = temperatura absolută.

La temperatura de 18° relația devine:

$$V - V' = E = 0{,}029\ rH - 0{,}058\ pH$$

Material necesar: — electrod de platină,
— electrod normal de hidrogen,
— dispozitiv potențiometric.

Modul de lucru: se ia o cantitate de apă (aprox. 1 litru) fără a se agita în prezența aerului și se scufundă cei doi electrozi în proba de apă, determinându-se diferența de potențial E pentru o anumită temperatură.

Citirea se face după 20' — 30'. Totodată se face măsurătoarea pH-ului în aceeași apă și același condiții.

Calcul: $rH = \frac{E + 0{,}058\ pH}{0{,}029}$

E = diferența de potențial.

1.8.3.5. DETERMINAREA REZIDUULUI FIX

Generalități: reziduul fix reprezintă totalitatea substanțelor organice și anorganice dizolvate în apă și care nu sunt volatile la temperatura de 105°C.

Principiul metodei: substanțele organice și anorganice dizolvate în apă se separă prin evaporare și apoi se cântăresc.

Material necesar: — capsulă de platină,
— baie de apă,
— etuvă termoreglabilă,
— balanța analitică.

Modul de lucru: se ia o alicotă din apa de analizat (50—500 ml) filtrată în prealabil dacă nu este perfect limpede și se introduce într-o capsulă de platină tarată. Se evaporă pe baia de apă până la sec. Apa se introduce în capsulă în cantități mici (să nu se umple capsula mai mult de jumătate) iar balonul cu care s-a măsurat apa se clătește de 2—3 ori cu apă bidistilată care se adaugă de asemenea în capsulă.

După evaporare, reziduul se usucă la etuvă la 105°C timp de 2 ore și după răcire în exsicator, se cântărește. Operația de uscare și cântărire se repetă până la greutate constantă.

Calcul: mg reziduu fix/dm³ $= \frac{G_1 - G_2}{V} \cdot 1000$

G_1 = greutatea capsulei cu reziduu uscat la 105°C, în mg
G_2 = greutatea capsulei goală, în mg
V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

1.8.3.6. DETERMINAREA REZIDUULUI LA 180°

Deoarece reziduul uscat la 105°C mai conține o cantitate de apă de cristalizare, reziduul se va usca în continuare la etuvă la temperatura de 180°C. După răcire timp de o jumătate de oră în exsicator, se cântărește.

Calcul: mg reziduu la 180°/dm $= \frac{G_1 - G_2}{V} \cdot 1000$

G_1 = greutatea capsulei cu reziduu uscat la 180°C, în mg
G_2 = greutatea capsulei goală, în mg
V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

1.8.3.7. DETERMINAREA REZIDUULUI CALCINAT

Generalități: reziduul fix prin calcinare pierde substanțele organice și o parte din substanțele minerale volatile.

Peincipiul metodei: arderea reziduului fix la temperatura de 525°, ± 25°C.

Material necesar: — bec Bunsen,
— cuptor termoreglabil.

Modul de lucru: capsula care conţine reziduul fix se calcinează pe flacăra unui bec Bunsen până ce reziduul se albeşte complet. Dacă reziduul se calcinează în cuptor se foloseşte temperatura de 525°C ± 25°C. După răcire capsula se cântăreşte.

$$\text{Calcul: mg reziduu calcinat/dm}^3 = \frac{G_1 - G_2}{V} \cdot 1000$$

G_1 = greutatea capsulei cu reziduul calcinat, în mg
G = greutatea capsulei goală, în mg
V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

Obs.: — diferenţa dintre reziduul fix la 105°C şi reziduul calcinat la 525° reprezintă substanţele organice prezente în apă;

— prin calcinarea la 525°C obţinem cantitatea aproximativă a substanţelor minerale deoarece la această temperatură sunt descompuse nu numai substanţele organice, ci şi o parte din substanţele anorganice cum sunt: carbonaţii, nitraţii, clorurile şi sărurile de amoniu.

1.8.4. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR CHIMICE DIN COMPOZIŢIA NATURALĂ A APEI

Elementele chimice care intră în compoziţia naturală a apei pot fi variate. Dintre acestea câteva sunt mai importante, atât prin constanţa prezenţei lor, cât şi prin importanţa pe care o au în caracterizarea generală a apei. Pentru o mai bună cuprindere a lor, aceste elemente se subîmpart în anioni şi cationi, suma totală a anionilor trebuind să fie egală cu suma totală a cationilor.

Elementele care intră în această grupă au o influenţă directă asupra, sănătăţii, de cele mai multe ori prin carenţa lor din apă, şi/sau prin exces, aşa cum s-a arătat anterior. În acelaşi timp însă excesul multora din aceste elemente produce modificări organoleptice şi fizice ale apei care influenţează consumul sau utilizarea apei în diverse scopuri gospodăreşti şi industriale.

Deşi unele din aceste elemente pot proveni şi prin poluări, de cele mai multe ori creşterea concentraţiilor în apă este naturală.

În această categorie intră CO_2 (total, liber şi legat), iodurile, clorurile, sulfaţii, siliciul, sodiul, potasiul, calciul, magneziul şi duritatea apei.

1.8.4.1. ANIONI

1.8.4.1.1. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON DIN APĂ

Generalităţi: bioxidul de carbon se găseşte frecvent în apă sub formă de carbonaţi (complet legat), bicarbonaţi (semilegat), şi mai rar sub formă de bioxid de carbon liber. Bioxidul de carbon liber se poate găsi în apă în

cantitate în care poate menține carbonatul de calciu în soluție, și în acest caz nu are proprietatea de a ataca; peste această cantitate de echilibru se numește bioxid de carbon agresiv și produce coroziunea conductelor.

1.8.4.1.1.1. Determinarea bioxidului de carbon liber

Peincipiul metodei: transformarea bioxidului de carbon liber din apă în bicarbonat, folosind o soluție de hidroxid de sodiu și apoi titrarea excesului de hidroxid cu acid clorhidric în prezența fenolftaleinei

$$H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

Recoltarea: determinarea bioxidului de carbon liber se face la locul de recolatare.

Reactivi: — hidroxid de sodiu 0,05 N;
— acid clorhidric 0,05 N,
— fenolftaleină 1% în alcool 70%,
— tartrat de sodiu și potasiu 50%.
— apă bidistilată folosită pentru prepararea reactivilor trebuie fiartă 15′ înainte de folosire și răcită.

Modul de lucru: — determinarea orientativă — se iau câțiva ml de apă de analizat și se introduc într-o capsulă de porțelan, apoi se adaugă 2 picături de fenolftaleină; dacă apare o coloratie roz nu este prezent CO_2 liber. În cazul când nu apare coloratia roz se procedează astfel: se iau 200 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat peste care se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se titrează cu hidroxid de sodiu până la apariția coloratiei roz care persistă câteva minute.

Determinarea propriu-zisă: într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat se introduce cantitatea de hidroxid de sodiu folosită la determinarea orientativă și încă un exces de 1—2 ml, aceeași cantitate de tartrat de sodiu și potasiu și apoi se completează volumul până la 10 ml cu apă bidistilată proaspăt fiartă și răcită. Se introduc apoi în același vas 200 ml apă de analizat și se astupă vasul. Se agită, se adaugă 2 picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl până la decolorare.

$$Calcul: \text{mg } CO_2 \text{ liber/dm}^3 = \frac{2{,}2(V.F - V'.f') \cdot 1\,000}{200}$$

V = hidroxid de sodiu 0,05 N adăugați
f = factorul soluție de NaOH 0,05 N
V′ = ml soluție de HCl folosiți la titrare
f′ = factorul soluției de HCl 0,05 N
2,2 = echivalentul în CO_2 al unui ml de NaOH 0,05 N.

1.8.4.1.1.2. Determinarea bioxidului de carbon legat sub formă de carbonat (CO_2 combinat)

Principiul metodei: neutralizarea carbonaților prezenți în apă prin titrare cu un acid mineral în prezența fenolftaleinei.

Reactivi: — acid clorhidric 0,05 N
— fenolftaleină 1% în alcool 70%.

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmayer se introduc 100 ml apă de analizat, 2 picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl 0,05 N până ce culoarea roșie virează în slab roz.

$$Calcul: \text{mg } CO_2 \text{ legat/dm}^3 = \frac{V.f\ 2,2.}{100} \cdot 1000 = 22\ V.F.$$

V = ml HCl 0,05 N folosiți la titrare
f = factorul soluției de HCl 0,05 N.

— *sub formă de bicarbonați* (CO_2 semicombinat)

Peincipiul metodei: neutralizarea bicarbonaților din apă prin titrare cu un acid mineral în prezența metiloranjului ca indicator.

Reactivi: — HCl 0,1 N
— metilorange 0,1 %.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat și se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 2 picături de metiloranj și se titrează cu HCl 0,1 până ce culoarea virează de la galben citrin la galben-portocaliu.

$$Calcul: \text{mg } CO_2 \text{ legat/dm}^3 = \frac{4,4.V\ f.}{100} \cdot 1000 = 44\ V.f$$

$$\text{mg } HCO_3 \text{ legat/dm}^3 = \frac{6,1.V.f.}{100} \cdot 1000 = 61\ V.f$$

V — ml HCl 0,1 N folosiți la titrare
f — factorul soluției de HCl 0,1 N
4,4 = echivalentul în CO_2 corespunzător unui ml. de HCl 0,1 N
6,1 = echivalentul în HCO^3 corespunzător unui ml de HCl 0,1 N

1.8.4.1.1.3. Determinarea bioxidului de carbon agresiv

Principiul metodei: bioxidul de carbon agresiv are proprietatea de a transforma carbonatul de calciu în bicarbonat care se determină prin titrare cu acid clorhidric.

Reactivi: — carbonat de calciu ($CaCO_3$) fin pulverizat
— acid clorhidric 0,1 N
— metiloranj 0,1%.

Modul de lucru: se iau două flacoane Erlenmayer cu dop rodat și se introduce în fiecare aceeași cantitate din apa de analizat. Într-unul din vase se introduc 3—5g $CaCO_3$ pro analiză, fin pulverizat și se agită, după care se lasă în repaus minimum 24 ore (dacă apele sunt dure se lasă în repaus 3—4 zile), agitând din când în când.

Din ambele flacoane Erlenmayer se iau din lichidul supernatant câte 100 ml și se introduc în alte 2 flacoane Erlenmayer. Se titrează fiecare probă cu HCl 0,1 N în prezența a 2 picături de metiloranj până ce culoarea virează de la galben-citrin la galben-portocaliu.

Calcul: mg CO_2 agresiv $= \frac{4.4(V - V_1)}{100} f \cdot 1000 = 44\ (V - V^1)f.$

V = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrarea probei în care s-a adăugat carbonatul de calciu,
V^1 = ml de HCl 0,1 N folosiţi la titrarea probei fără carbonat de calciu.
f = factorul soluţiei de HCl 0,1 N

1.8.4.1.1.4. Determinarea bioxidului de carbon total

Bioxidul de carbon total în apă se poate calcula cunoscând concentraţia bioxidului de carbon liber, alcalinitatea carbonatată şi bicarbonatată exprimată în mg/dm³ sub formă de Ca CO_3.

Calcul: mg CO_2 total/dm³ = mg CO_2 liber/dm³ + 0,88 (alcalinitatea bicarbonatată mg/dm³ + 1/2 alcalinitatea carbonatată mg/dm³).

1.8.4.1.2 DETERMINAREA IODURILOR DIN APĂ

Generalităţi: iodul este un oligoelement indispensabil sănătăţii organismului uman. Faptul că prin înlocuirea unei surse de aprovizionare cu apă cu o alta s-a reuşit să se scadă sau să crească guşa în funcţie de conţinutul în iod al sursei, este un argument al rolului pe care-l are apa în distrofia endemică tireopată. Iodul se găseşte în apă în concentraţii mici, fiind mai redus în general în apele de suprafaţă decât în cele de profunzime.

Principiul metodei: măsurarea efectului catalitic accelerator al iodului în reacţia de oxidoreducere dintre sulfatul de ceriu şi arsenit. Reacţia se poate urmări prin decolorarea soluţiei de sulfat de ceriu:

$$_2Ce^{4+} + As^{3+} \rightarrow {}_2Ce^{2+} + As^{+}$$

Viteza de reacţie creşte proporţional cu cantitatea de iod prezentă. (Prin măsurarea timpului de reacţie se poate calcula concentraţia iodului.)

Reactivi şi material necesar: apa bidistilată se prepară din apa distilată care se redistilează într-un distilator de sticlă în prezenţa a 5 granule de hidroxid de sodiu şi 2—3 cristale de permanganat de potasiu — pentru 2 litri de apă. Primii 50 ml din apa bidistilată se aruncă. Înainte de întrebuinţare apa bidistilată trebuie fiartă şi răcită pentru îndepărtarea peroxizilor:

— trioxid de arsen (As_2O_3) soluţie 0,1 N; se cântăresc 4,946 g trioxid de arsen şi se dizolvă în 70 ml NaOH într-un balon cotat de 1000 ml. După dizolvarea completă se adaugă 300 ml de apă distilată, se neutralizează cu H_2SO_4 60% în prezenţa de hârtie de turnesol, adăugându-se apoi un exces de 100 ml de acid sulfuric. Se introduc 40 g NaCl lipsită de iod şi se agită bine aducându-se la semn cu apă bidistilată;

— sulfat de ceriu [$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$] soluţie: se cântăresc 10,50 g sulfat de ceriu şi se trec într-un flacon Erlenmayer de 500 ml, rezistent, peste care se adaugă 142 ml H_2SO_4 concentrat (d = 1,84). Se amestecă

bine, apoi se adaugă aproximativ 150 ml apă bidistilată şi se încălzeşte conţinutul pe o baie de apă până la dizolvare completă. După răcire se trece cantitatea într-un balon cotat de 1000 ml si se aduce la semn cu apă bidistilată. Soluţia este stabilă nedefint.

— Acid sulfuric, soluţie 60% se prepară prin diluarea acidului sulfuric concentrat ;

— iodură de poatasiu, soluţie etalon stoc : se cântăresc 0,0262 g IK spălată în prealabil cu alcool pentru îndepărtarea urmelor de iod liber şi uscată peste noapte la etuvă la 120°. Iodura cântărită se trece cantitativ într-un balon cotat de 200 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată — 1 ml din această soluţie conţine 100 μg iod.

— Soluţia etalon de lucru se prepară extemporaneu, din soluţia stoc făcându-se două diluţii succesive până se ajunge la concentraţia de 0,01 μg iod/ml ;

— ultratermostat Hopler ;

— tuburi de sticlă Yena cu diametru de 2—3 cm şi înalţimea de 8—10 cm ;

— cronometru ;

— spectrofotometru ;

— un suport metalic pentru tuburile de sticlă.

Modul de lucru : efectuarea deterinării iodului în apă se face după schema de mai jos :

Nr. tuburilor		*1*	*2*	*3*	*4*
Soluţia etalon de lucru	ml	—	4	8	—
Apa bidistilată	ml	8	4	—	8
Proba de apă de analizat	ml	—	—	—	8
Soluţia de As_2O_3		câte	0,5	ml	
Soluţia de H_2SO_4 60%		câte	0,5	ml	

După adăugarea fiecărui reactiv tuburile se agită. Se aşază tuburile într-un suport metalic şi se introduc în baia de la ultratermostat la temperatura de 30° timp de 15′ pentru egalarea temperaturii.

Totodată se introduce în baie şi o eprubetă cu soluţie de sulfat de ceriu.

Din 3 în 3 minute se introduc în fiecare tub câte 2 ml soluţie de sulfat de ceriu pornind cronometrul în momentul adăugării sulfatului de ceriu în primul tub — şi agitând tubul timp de 20 secunde după care se introduce din nou în baie. După exact 30′ de la introducerea sulfatului de ceriu în primul tub se citeşte extincţia la supectrofotometru la lungimea de undă de 420 nm folosind cuva de 1 cm faţă de apă bidistilată ca martor.

Timp de 30′ se pot face determinări de iod maximum 7 probe de apă plus un blanc şi 2 etaloane.

$$Calcul: \mu g\ iod/dm^3 = \frac{\text{Extinc}\c{t}\text{ia blanc} - \text{Extinc}\c{t}\text{ia probă}}{\text{Extinc}\c{t}\text{ia blanc} - \text{Extinc}\c{t}\text{ia etalon}} \cdot X \cdot 125$$

X = concentraţia etalonului a cărui extincţie este mai apropiată de extincţia probei.

Obs.: toată sticlăria folosită trebuie foarte bine spălată cu amestec sulfocromic, cu detergent, apoi clătită cu apă de robinet, apă distilată şi bidistilată după care se usucă bine;

— trebuie respectat exact timpul (30') de la adăugarea sulfatului de ceriu şi până la citirea extincţiei pentru fiecare probă.

1.8.4.1.3. DETERMINAREA CLORURILOR DIN APĂ

Generalităţii: clorurile din apă provin din sol sau în urma unei poluări de origine animală sau umană când concentraţia variază în timp.

1.8.4.1.3.1. Metoda Mohr

Principiul metodei: ionul clor reacţionează cu azotatul de argint în mediu neutru pentru a forma clorura de argint, insolubilă. Sfârşitul reacţiei este indicat de cromatul de potasiu

$$Cl^- + AgNO_3^- \rightarrow AgCl + NO_3^-$$
$$CrO_4K_2 + AgNO^3 \rightarrow CrO_4Ag_2 + {}_2KNO_3$$

Interferenţe: reacţia nu este specifică deoarece şi ceilalţi halogeni dau aceeaşi reacţie cu azotatul de argint dar fiind prezenţi în apă în concentraţie mică faţă de cloruri, interferenţa lor poate fi neglijată.

Sulfiţii de asemenea influenţează reacţia, de aceea în prezenţa lor se adaugă în proba de apă 1 ml apă oxigenată 30% sau se foloseşte metoda Volhard.

Reactivi: — azotat de argint, soluţie 0,02 N sau 0,1 N, se cântăresc 3,46 g respectiv 17,3 g azotat de argint, se trec cantitativ în câte un balon cotat de 1 000 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— clorură de sodiu, soluţie 0,1 N, se cântăresc 0,585 g NaCl p.a. uscată 12 ore la 105°C, se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, apoi se completează până la semn cu apă bidistilată. după dizolvarea completă. Soluţia se foloseşte pentru determinarea factorului soluţiei de azotat de argint.

— cromat de potasiu, soluţie 10%,

— hidroxid de sodiu 0,1 N,

— acid sulfuric 0,1 N,

— roşu neutru, soluţie alcoolică 0,05%.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat, se neutralizează în prezenţa de roşu neutru cu H_2SO_4 0,1 N sau NaOH 0,1 N. Se ia din nou aceeaşi cantitate de apă şi se introduce de la început cantitatea exactă de NaOH sau H_2SO_4 pentru neutralizare. Se adaugă 2 picături de cromat de potasiu şi se titrează cu azotat de argint 0,02 (dacă conţinutul

în cloruri este sub 50 mg/dm³) sau 0,1 N (dacă conținutul de cloruri este peste 50 mg/dm³) până ce culoarea virează de la galben-verzui la galben-brun.

$$Calcul: \text{ mg } Cl^-/dm^3 = \frac{V.f.\ 0{,}7092}{100} \cdot 1\,000$$

V = ml soluție de azotat de argint 0,02 N folosiți la titrare
f = factorul soluție de azotat de argint 0,02 N
0,7092 = echivalentul în mg clor al unui ml de azotat de argint 0,02 N.

1.8.4.1.3.2. Metoda Charpentier—Volhard

Dacă apele conțin cantități apreciabile de fosfați sau sulfiți, pentru determinarea clorurilor se folosește metoda Volhard.

Principiul metodei: clorurile sunt precipitate în prezența acidului azotic cu un exces de azotat de argint, excesul fiind apoi titrat cu sulfocianură de amoniu în prezența alaunului de fier.

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow ClAg + NO^-$$
$$(NH_4)SCN + AgNO_3 \rightarrow AgSCN + (NH_4)NO_3$$
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^3$$

Interferențe: sulfurile, hiposulfiți și substanțele organice prezente în cantitate mare deranjează determinarea. Ele se pot distruge prin oxidare astfel: se măsoară într-un flacon Erlenmayer 100 ml apă de analizat, se fierbe timp de 5' în prezența unei cantități de permanganat până la obținerea unei colorații slab roz. Excesul de permanganat este îndepărtat cu nitrit de sodiu. După răcire se completează la volumul inițial.

Reactivi: — acid azotic 1:1
— azotat de argint, soluție 0,1 N
— sulfocianură de amoniu, soluție 0,1 N
— alaun feriamoniacal: 10 g alaun feriamoniacal se dizolvă în 50 ml apă bidistilată. Se filtrează și în filtrat se adaugă câteva picături de acid azotic până la decolorare.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat (dacă e cazul tratată pentru îndepărtarea substanțelor interferente,) se introduc într-un flacon Erlenmayer de 300 ml, se acidulează cu 3 ml acid azotic 1:1 și se adaugă 10 ml azotat de argint 0,1 N și 1 ml alaun feriamoniacal. Se omogenizează bine proba și excesul de azotat de argint se titrează cu tiocianat de amoniu 0,1 N până la apariția unei colorații roșcate, care persistă.

$$Calcul: \text{ mg}Cl^-/dm^3 = \frac{(V.f - v).3{,}55}{100} \cdot 1\,000$$

V = ml azotat de argint 0,1 N introduși în probă
v = ml sulfocianură de amoniu 0,1 N folosiți la titrarea excesului de azotat de argint
f = factorul soluției de azotat de argint
3,55 = echivalentul în mg Cl^- al unui ml de azotat de argint, 0,1 N.

1.8.4.1.4. DETERMINAREA SULFAȚILOR DIN APĂ

Generalități: sulfații din apă se pot determina prin metoda gravimetrică volumetrică și turbidimetrică. Metoda gravimetrică se folosește pentru concentrații mai mari de sulfați, metoda turbidimetrică este indicată pentru concentrații mici de sulfați din apă, iar metoda volumetrică este satisfăcătoare pentru analiza curentă de sulfați.

1.8.4.1.4.1. Metoda gravimetrică

Principiul metodei: sulfații precipitați în mediu de acid clorhidric, sub formă de sulfat de bariu care apoi este cântărit.

Reactivi: — roșu de metil 0,1%
— soluție de acid clorhidric 1:1
— soluție de clorură de bariu: se dizolvă 100 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ într-un litru de apă bidistilată.
— soluție de azotat de argint 1% acidulată cu 1 ml HNO_4 conc.

Modul de lucru: se iau într-un pahar Berzelius 250 ml apă de analizat și se neutralizează cu HCl 1:1 în prezența roșului de metil 0,1%, adăugându-se apoi un exces de 2 ml HCl 1:1. Se încălzește la fierbere, direct pe sită și apoi se introduce picătură cu picătură soluție de clorură de bariu până la precipitarea completă a sulfaților, adăugându-se un exces de 2 ml clorură de bariu. Se agită ușor, apoi se lasă pe baia de apă până la depunerea completă a precipitatului (aproximativ 3 ore). După 12 ore se filtrează printr-un filtru cantitativ și se spală precipitatul reținut pe filtru cu apă fierbinte până la îndepărtarea completă a ionului clor (verificarea cu soluție de azotat de argint). Filtrul ce conține precipitatul este introdus într-un creuzet de platină tarat și se calcinează cu atenție într-un cuptor de calcinare până la greutate constantă.

Calcul: $\text{mg } SO_4^{--}/dm^3 = \frac{g \cdot 0,4115}{250} \cdot 1\,000$

g = greutatea precipitatului de sulfat de bariu în mg
0,4115 = echivalentul unui mg $BaSO_4$ în mg SO_4^{--}.

1.8.4.1.4.2. Metoda turbidimetrică

Principiul metodei: sulfații sunt precipitați sub formă de sulfat de bariu și menținuți în suspensie.

Interferențe: culoarea și turbiditatea pot interfera determinarea. Îndepărtarea lor se face prin floculare cu clorură de aluminiu sau prin diluarea probei de apă.

Reactivi și material necesar:
— agitator magnetic
— spectrofotometru
— lingură de metal calibrată cu care să se măsoare 0,25—0,35 g clorură de bariu

— tampon I: se dizolvă 30 g clorură de magneziu ($MgCl_2 . 6H_2O$), 5 g acetat de sodiu ($CH_3COONa . 3H_2O$), 1 g KNO_3 și 20 ml CH_3COOH în 500 ml apă bidistilată și apoi de completează până la 1 000 ml cu apă bidistilată.

— tampon II: (se folosește când concentrația sulfaților din apă este sub 10 mg/dm³), se dizolvă 30 g $MgCl_2 . 6H_2O$, 5 g acetat de sodiu, 1.0 g KNO_3, 0,111 g sulfat de sodiu (Na_2SO_4) și 20 ml CH_3COOH în 500 ml apă bidistilată și apoi se completează volumul până la 1 000 ml cu apă bidistilată.

— clorură de bariu, cristale ($BaCl_2 . 2H_2O$)

— etalon pentru sulfat preparat din 1,4787 g Na_2SO_4 care se dizolvă în 500 ml apă bidistilată și se completează volumul la 1 000 ml cu apă bidistilată. Soluția conține 1 mg SO^{2-}/ml.

Modul de lucru: se măsoară 50 ml apă de analizat, într-un flacon Erlenmayer de 250 ml. Dacă proba conține sulfați peste 15 mg/dm³ se adaugă 10 ml din soluția tampon I, iar dacă conține sub 15 mg/dm³ se introduc în probă 10 ml din soluția tampon II. Paralel se pregătește și o probă martor folosind apă bidistilată în locul apei de analizat.

Se pune flaconul Erlenmayer cu proba de analizat pe un agitator magnetic ajustându-se viteza de agitare încât să nu stropească. Se adaugă o lingură de cristale de $BaCl_2$ pornind și cronometrul în acest moment. Cristalele trebuie să se dizolve în maximum 30 secunde și să nu adere pe pereții vasului. Se agită timp de 1 minut și apoi se citește turbiditatea la un spectrofotometru la lungimea de undă de 420 nm și cuva de 1 cm. Valoarea extincției obținută se raportează la curba de etalonare și se obține concentrația în mg SO^{2-} la dm³ de apă.

Pentru stabilirea curbei de etalonare se procedează astfel:

Soluția etalon	*ml*	*0*	*0,10*	*0,25*	*0,50*	*1,0*	*1,5*	*2,0*	*2,5*
Apa bidistilată	ml	50	49,9	49,75	49,5	49,0	48,0	48,0	47,5
Tampon I	ml	0	0	0	0	10	10	10	10
Tampon II	ml	10	10	10	10	0	0	0	0
Conc. SO_4^{2-}/dm³	mg	0	2	5	10	20	30	40	50

Pentru fiecare concentrație din scară se procedează în continuare ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează o curbă care va folosi pentru determinarea cantităților necunoscute de sulfați din probele de apă.

1.8.4.1.4.3. Metoda volumetrică

Principiul metodei: ionul sulfat este titrat în soluție alcoolică cu clorură de bariu în prezența indicatorului thorin, după o prealabilă decationizarea a probei de apă.

Reactivi și material necesar: coloană de H cationit: într-o pâlnie de separare de formă cilindrică de 250 ml în fundul căreia se așază un strat de vată de sticlă, se introduce pe o înălțime de 10 cm, cationitul H de tip C.S. Combinatul Făgăraș, care este acoperit cu un alt strat de vată de sticlă. Coloana se activează timp de 60' cu o soluție de HCl 20% și apoi se spală cu apă bidistilată până la îndepărtarea totală a ionului clor (verificare cu soluție de azotat de argint 1%);

— acid sulfuric 20% în volume;

— azotat de argint 1% acidulat cu 1 ml HNO_3 conc.;

— carbonat de potasiu 0,02 N: se cântărește 6,910 g carbonat de potasiu pentru 1 000 ml apă bidistilată, se folosește pentru determinarea factorului soluției de H_2SO_4 0,02 N;

— acidul sulfuric 0,02 N se prepară din H_2SO_4 0,1 N care se diluează de 5 ori;

— metiloranj;

— clorură de bariu 0,02 N se prepară din 2,443 g $BaCl_2 . 2H_2O$ care se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, apoi se completează volumul la 1 000 ml cu apă bidistilată.

Factorul soluției de clorură de bariu: se măsoară exact 10 ml soluție de H_2SO_4 0,02 N într-un flacon Erlenmayer, apoi se adaugă 2 ml suspensie de sulfat de bariu, 0,5 ml thorin și 45 ml alcool etilic. De titrează cu o soluție de clorură de bariu 0,02 N până se obține virajul de la galben la galben-portocaliu.

$$F = \frac{10\,f}{B}$$

B = ml soluție de clorură de bariu 0,02 N folosiți la titrare.

f = factorul soluției de H_2SO_4 0,02 N

— alcool etilic 96%

— suspensie de sulfat de bariu: 10 g clorură de bariu se dizolvă în 250 ml apă bidistilată. Se precipită sulfatul he bariu cu 2,2 ml H_2SO_4 conc. Se filtrează suspensia printr-o hârtie de filtru cu bandă albastră și apoi se spală precipitatul reținut pe hârtia de filtru cu apă fierbinte până la îndepărtarea completă a ionilor de clor și sulfat (verificare cu soluție de azotat de argint și cu clorură de bariu). Cu o baghetă se sparge hârtia de filtru, iar precipitatul este trecut cu apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml completându-se apoi volumul până la semn cu apă bidistilată.

1.8.4.1.4.4. Determinarea sulfaților din apă metoda colorimetrică

Principiul metodei: sulfații se determină indirect prin dozarea colorimetrică la lungimea de undă de 540 nm sau cu filtru verde, a compusului colorat în violet rezultat din reacția difenilcarbazidei cu ionul cromat eliberat în urma reacției dintre ionul sulfat și cromat de bariu proporțional cu concentrația sulfatului.

Reactivi și material necesar:

— acetat de bariu, soluția (a): într-un balon cotat de 1 000 cm^3 se dizolvă 1.850 g acetat și se aduce la semn cu apă bidistilată.

1 cm^3 din această soluție conține 1 mg bariu.

(b) soluția de lucru: într-un balon cotat de 100 cm^3 se introduc 10 cm^3 soluție (a) și se aduce la semn cu apă bidistilată.

1 cm^3 din această soluție conține 0,1 mg Ba.

— acid sulfuric 3 n: într-un balon cotat de 100 cm^3 care conține 50 cm^3 apă bidistilată se introduc sub agitare continuă 8,1 cm^3 acid sulfuric (d = 1,84), se completează la semn cu apă bidistilată.

— amoniac, soluție 5% se folosește proaspăt preparată.

— cromat de bariu, soluție: într-un balon cotat de 1 000 cm^3 se dizolvă 1,3197 g cromat de bariu în 100 cm^3 acid clorhidric, și se aduce la semn cu apă bidistilată.

— difenilcarbazida, soluție 0,2%: într-un balon cotat de 50 cm^3 se introduc 0,1 g difenilcarbazidă, se dizolvă în 10 cm^3 acid acetic glacial și se aduce la semn cu alcool etilic 96% vol. Se prepară în momentul utilizării.

— Soluție etalon de sulfați: a) soluție stoc într-un balon cotat de 1 000 cm^3, se introduc 1,8141 g sulfat de potasiu, uscat la 105° ± 2° până la greutate constantă, se dizolvă și se aduce la semn cu apă bidistilată

1 cm^3 din această soluție conține 1 mg SO^{2-}.

b) soluția etalon de lucru: într-un balon cotat de 100 cm^3 se introduc 10 cm^3 soluție etalon de rezervă și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 cm^3 din această soluție de lucru conține 0,1 mg SO_4^{2-}. Această soluție se prepară în momentul utilizării.

Modul de lucru: într-o eprubetă de centrifugă se introduc 5 cm^3 probă de apă și 2 cm^3 soluție de cromat de bariu. Se amestecă și se lasă în repaus 10 minute. Se adaugă 1 cm^3 soluție de lucru de acetat de bariu, se omogenizează și se adaugă 2 cm^3 amoniac, se agită și se lasă în repaus.

După 15 minute se centrifughează timp de 5 minute.

— Într-un balon cotat de 25 cm^3 se introduce 1 cm^3 supernatant din eprubeta de mai sus, se adaugă circa 15 cm^3 apă bidistilată, 2 cm^3 acid

sulfuric, se agită și se adaugă apoi 2 cm³ soluție de difenilcarbazida. Se aduce la semn cu apă bidistilată și se omogenizează.

— Paralel se execută cu probă martor utilizând în locul a 5 cm³ proba de apă, apă bidistilată care se prelucrează la fel ca proba de apă.

— După 5 minute se măsoară absorbanța probei la lungimea de undă de 540 nm utilizând cuva de 1 cm drum optic față de proba martor.

— Se citește pe curba de etalonare cantitatea de sulfați corespunzătoare absorbanței obținute.

Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Conc în ug SO_4^{2-} în probă	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*
Soluția etalon cm³	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Apă bidistilată cm³	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0
	repaus 10 minute					
Acetat de bariu cm³	1	1	1	1	1	1
Amoniac cm³	2	2	2	2	2	2
	repaus 15 minute, se centrifughează					
Supernatant cm³	1	1	1	1	1	1
Apă bidistilată cm³	15	15	15	15	15	15
Acid sulfuric cm³	2	2	2	2	2	2
Difenil carbazidă cm³	2	2	2	2	2	2
	se completează la 25 cm³ cu apă bidistilată					

După 5' se măsoară absorbanța la lungimea de undă de 540 nm. Cu valorile obținute se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă concentrația sulfaților în micrograme iar pe ordonată absorbanța corespunzătoare fiecărei concentrații.

Calcul: $mg\ SO_4^{2-}/dm^3 = \frac{C \cdot 10}{V}$

în care: C = cantitatea de sulfați citită pe curba de etalonare, exprimată în micrograme.

10 = raportul dintre volumul la care s-a adus proba luată în lucru și volumul probei luată pentru fotometru.

V = volumul probei de apă luat în lucru în centrimetri cubi.

În momentul utilizării suspensia se agită puternic.

— indicator thorin 0,05% în apă a cărei formulă este următoarea $(NaO_3S)_2 - C_{10}H_4(OH) - N = N - C_6H_4AsO_3H_2$

Modul de lucru: se iau 250 ml apă de analizat şi se trec prin coloana de cationi cu o viteză de 0,1 ml/sec. Primii 50 ml se aruncă, iar următorii 25 ml sunt folosiţi pentru verificarea durităţii (se adaugă 1 ml tampon duritate şi aproximativ 0,1 g negru de eriocrom T, vezi determinarea durităţii). Dacă culoarea indicatorului este albastră, apa este decationizată şi se poate efectua determinarea sulfaţilor, în caz că culoarea indicatorului este roşie, coloana nu este suficient de activă şi se activează din nou.

Dacă apa a fost decationizată, se prind din coloană încă 50 ml apă şi se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 2 ml suspensie de sulfat de bariu agitată, 0,5 ml indicator thorin şi 45 ml alcool etilic, pH-ul amestecului trebuie să fie în jur de 6,5. Se titrează cu soluţie de clorură de bariu până se obţine virajul de la galben la galben-portocaliu.

Calcul: mg SO_4^{2-}/dm^3 = V.f. 0,96 · 20

V = ml soluţie de clorură de bariu folosiţi la titrare
f = factorul soluţiei de clorură de bariu
0,96 = echivalentul în mg SO^{2-} al unui ml de soluţie de clorură de bariu 0,02 N.

1.8.4.1.5. DETERMINAREA SILICIULUI DIN APĂ

Generalităţi: siliciul în apă se găseşte atât sub formă ionică, cât şi sub formă coloidală. Ambele forme se pot determina prin metoda gravimetrică.

1.8.4.1.5.1. Metoda gravimetrică

Principiul metodei: siliciul este precipitat în prezenţa acidului clorhidric şi apoi calcinat. Prin tratarea cu acid fluorhidric siliciul formează acid fluorosilicic care se volatilizează după o nouă calcinare, şi se determină prin cântărire.

Reactivi: — acid clorhidric conc. d = 1,19
— acid clorhidric soluţie 1/20
— acid fluorhidric d = 1,14
— acid sulfuric soluţie 1/2

Modul de lucru: într-o capsulă de platină se evaporă pe baia de apă, treptat 1 000 ml apă de analizat acidulată cu 10 ml HCl conc. După evaporare, capsula se ţine la etuvă la 100° timp de o oră. Reziduul se umezeşte cu 5 ml HCl conc., se acoperă cu o sticlă de ceas şi se lasă în repaus 5', Se adaugă apoi 50 ml apă bidistilată fierbinte, se încălzeşte uşor timp de 1', apoi se filtrează la cald printr-un filtru cantitativ fără cenuşă. Reziduul de pe filtru se spală cu o soluţie de HCl 1/20 fierbinte şi apoi cu apă bidistilată până ce filtratul nu mai dă reacţia clorului (verificat cu azotat de argint) Filtratul obţinut se evaporă la sec în aceeaşi capsulă de platină, apoi se usucă la etuvă la 110° timp de o oră şi se tratează cu 5 ml HCl conc. Se

repetă operațiunea de mai sus. Se filtrează printr-o altă hârtie de filtru. Ambele filtre ce conțin reziduul se usucă la 110°, apoi se calcinează împreună într-un creuzet de platină, tarat la temperatura de 1 200° până la greutate constantă. După cântărire se adaugă în creuzet 2 picături de H_2SO_4 1/2 și 10 ml acid fluorhidric și se evaporă până la uscare, apoi se calcinează din nou la temperatura de 1 200° până la greutate constantă.

Calcul: mg $SiO_2/dm^3 = G - G_1$

G = greutatea reziduului la prima cântărire în mg

G_1 = greutatea reziduului după tratare cu HF în mg

1.8.4.2. CATIONI

1.8.4.2.1. DETERMINAREA SODIULUI DIN APĂ

Generalități: sodiul se găsește în apă, în special sub formă de clorură sau sulfați. Concentrații crescute de sodiu au implicații în bolile cardiovasculare.

1.8.4.2.1.1. Metoda gravimetrică

Principiul metodei: ionii de sodiu sunt precipitați sub formă de zinc-uranil-acetat de sodiu, care se cântărește.

Reactivi: — acetat de zinc-uranil: — 10 g acetat de uranil se dizolvă în 20 ml acid acetic 30% și apoi se adaugă 50 ml apă bidistilată. Se încălzește pe baia de apă până la dizolvare (soluția A);

— 30 g acetat de zinc se dizolvă în 10 ml acid acetic 30%, apoi se adaugă 50 ml apă bidistilată încălzită (soluția B).

Ambele soluții (A și B) se amestecă calde și se lasă în repaus 24 ore. Se filtrează în momentul determinării;

— soluția de spălare: 100 ml alcool etilic 70% se amestecă cu 20 ml acetat de zinc-uranil în care s-au adăugat 5 ml soluție saturată de NaCl. Se depune un precipitat de zinc-uranil-acetat de sodiu care se separă prin decantare.

Modul de lucru: într-o capsulă de platină se evaporă 250 ml apă de analizat neutralizată în prezența de metiloranj, până la un volum de 2—3 ml. Se adaugă 10 ml acetat de zinc-uranil și se lasă să stea 2 ore. Se filtrează printr-un creuzet cu frită tarat. După ce tot precipitatul a fost trecut în creuzet, se spală de 7—8 ori cu soluție de spălare (aproximativ 50 ml) apoi de 4—5 ori cu câte 3 ml eter și se lasă să se evapore eterul complet. Se ține creuzetul într-un exsicator vidat timp de 2 ore și apoi se cântărește până la greutate constantă.

Calcul: mg $Na^+/dm^3 = \frac{G \cdot 14{,}95}{V}$

G = greutatea precipitatului în mg

V = cantitatea de apă de probă luată în lucru, în ml.

1.8.4.2.1.2. Metoda spectrofotometriei în flacără

Principiul metodei: atomii sodiului excitați de o flacără emit radiații de anumită lungime de undă a căror intensitate se determină fotometric.

Reactivi și material necesar: — soluție etalon pentru sodiu preparată din NaCl uscată în prealabil la etuvă la 105°C timp de 24 ore se cântăresc 1,2717 g clorură de sodiu, se trece cantitativ într-un balon de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,5 mg Na^+;

— soluție tampon de radiație pentru sodiu, se prepară prin saturarea unei cantități de apă bidistilată cu clorură de calciu, clorură de magneziu și clorură de potasiu, apoi se filtrează;

— fototuburi sensibile la radiații cuprinse între 400—625 nm.

Modul de lucru: se iau 4 tuburi de 50 ml și se procedează după schema de mai jos:

Numărul tuburilor		1	2	3	4
Soluție etalon	ml	0,5	0,25	—	—
Apă bidistilată	ml	24,5	24,75	—	25
Apă de analizat	ml	—	—	25	—
Soluția tampon	ml	1	1	1	1
con·. Na^+/dm^3	mg	10	5	X	0

Se agită energic după fiecare adăugare de reactivi și se fac citirile la spectrofotometru la lungimea de undă de 585 nm după ce s-a reglat maximum de transmisie a aparatului folosind tubul 1.

Din valorile citite pentru primele 3 tuburi se scade valoarea obținută pentru tubul martor (tubul 4), apoi se trasează o curbă de etalonare, iar valoarea citită pentru proba de apă se raportează la valorile de pe curbă.

1.8.4.2.2. DETERMINAREA POTASIULUI DIN APĂ

Generalități: potasiul se găsește în apă în cantități mult inferioare sodiului. Nu se cunoaște exact dacă potasiul are vreun rol asupra sănătății populației, dar unele cercetări atribuie potasiului un rol în favorizarea unor afecțiuni cardio-vasculare (cardiopatie ischemică).

1.8.4.2.2.1. Metoda spectrofotometriei în flacără

Principiul metodei: atomii de potasiu excitați de o flacără emit radiații de o anumită lungime de undă a căror intensitate este proporțională cu concentrația potasiului și se determină fotometric.

Reactivi și material necesar: — soluția etalon pentru potasiu preparată din clorură de potasiu: se cântăresc 0,9551 g clorură de potasiu care se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml cu apă bidistilată, apoi se completează volumul la semn după dizolvarea completă a sării.

1 ml din această soluție conține 0,5 mg K^+;

— soluţia tampon de radiaţie pentru potasiu se prepară prin saturarea unei cantităţi de apă bidistilată cu clorură de calciu, clorură de sodiu şi clorură de magneziu şi apoi se filtrează,

— fototuburi sensibile la radiaţii cuprinse între 635—1 000 nm.

Modul de lucru: se iau 4 tuburi de 50 ml şi se procedează după schema de mai jos:

Numărul tuburilor		*1*	*2*	*3*	*4*
Soluţia etalon	ml	0,5	0,25	—	—
Apă bidistilată	ml	24,5	24,75	—	25
Apa de analizat	ml	—	—	25	—
Soluţia tampon	ml	1	1	1	1
Concentraţia în K^+/dm^3	mg	10	5	X	0

Se agită energic după fiecare adăugare de reactiv, apoi se fac citirile la spectrofotometru la lungimea de undă de 766,5 nm, după ce s-a reglat maximum de transmisie a aparatului, folosind tubul 1.

Se scade din valoarea primelor 3 tuburi, valoarea obţinută pentru tubul martor (tubul 4), apoi se trasează o curbă de etalonare şi valoarea citită pentru proba de apă se raportează la valorile de pe curbă.

Obs.: — metoda spectrofotometrici în flacără este cea mai indicată pentru determinarea sodiului şi potasiului, fiind o metodă rapidă şi sensibilă.

— soluţiile etalon pentru sodiu şi potasiu se păstrează în flacoane de polietilenă pentru a evita modificarea titrului.

1.8.4.2.3. DETERMINAREA CALCIULUI DIN APĂ

Generalităţi: calciul este elementul prezent în toate apele sub formă mai ales de bicarbonaţi, sulfaţi sau cloruri. Excesul de calciu imprimă apei un gust sălciu, fiind incriminat în favorizarea calculozei renale; lipsa de calciu pare a juca un rol în producerea unor tulburări funcţionale ale cordului (aritmii) până la infarctul de miocard.

1.8.4.2.3.1. Metoda complexometrică

Principiul metodei: ionii de calciu au proprietatea de a forma complexe stabile cu sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic (EDTA) la pH între 12—13. Sfârşitul reacţiei este arătat de indicatorul murexid (sarea de amoniu a acidului purpuric), care virează de la roz la violaceu.

Reactivi: complexon III (versenat) soluţie 0,01 M se prepară din 3,7226 g complexon care se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un

balon cotat de 1 000 ml, apoi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;

— clorură de calciu pentru determinarea factorului soluției de complexon, aceeași ca la determinarea durității totale;

— indicator murexid se prepară din 0,2 g murexid și 20 g clorură de sodiu, se majorează bine și se folosește ca pulbere;

— soluția tampon de hidroxid de sodiu 2N.

Modul de lucru: se iau 25 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer de 100 ml, se diluează cu apă bidistilată până la 50 ml, se adaugă 1 ml tampon și aproximativ 0,1 g murexid. Se titrează cu complexon până ce virează de la roz la violaceu.

$$\textit{Calcul}: \text{mg } Ca^{++}/dm^3 = \frac{V.f.0{,}4008}{v} \cdot 1\,000$$

V = ml soluție de complexon 0,1 M folosiți la titrare
f = factorul soluției de complexon
v = cantitatea de apă luată în lucru în ml.
0,4008 = echivalentul în mg Ca a unui ml de complexon 0,01 M.

Obs.: cantitatea de apă luată în lucru trebuie să asigure un conținut de calciu cuprins între 5—10 mg;

— apele care conțin cantități mari de bicarbonați de calciu, prin adăugarea tamponului de hidroxid de sodiu precipită carbonatul de calciu și rezultatul este eronat.

$$Ca(CO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

În acest caz se procedează astfel: proba se evaporă la sec pe baia de apă, apoi reziduul se tratează cu câteva picături de HCl pentru descompunerea bicarbonaților. Se evaporă excesul de acid și proba de apă se diluează până la 50 ml cu apă bidistilată și apoi se continuă operația așa cum s-a arătat mai sus.

1.8.4.2.4. DETERMINAREA MAGNEZIULUI DIN APĂ

Generalități: magneziul se găsește în apă în general sub formă de sulfați și în concentrație mare imprimă apei un gust dezagreabil și un efect laxativ. De asemenea el mai poate fi prezent în apă sub formă de cloruri și bicarbonați.

1.8.4.2.4.1. Metoda complexometrică

Principiul metodei: ionii de magneziu se titrează cu o soluție de complexon, după îndepărtarea ionilor de calciu ca oxalat de calciu.

Reactivi: — soluția de precipitare: 35 g clorură de amoniu, 1,5 g oxalat de amoniu și 3,5 ml amoniac, totul se dizolvă într-un balon cotat de 250 ml, în câțiva ml de apă bidistilată, apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

— indicatorul, negru de criocrom T, se prepară din 0,1 g negru de criocrom T și 10 g NaCl, se majorează în pulbere fină și se folosește ca substanță;

— soluția tampon: 6,75 g clorură de amoniu și 57 ml amoniac concentrat se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluția de clorură de calciu pentru determinarea factorului soluției de complexon III (vezi determinarea durității totale);

— soluție de complexon III (versenat) 0,01 M (vezi duritatea totală).

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmayer se introduc 100 ml apă de analizat și 25 ml soluție de precipitare. Se amestecă bine, iar oxalatul de calciu format se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră.

Se iau din filtrat 50 ml (care corespund la 40 ml apă de analizat) se introduc într-un flacon Erlenmayer, se adaugă 1 ml soluție tampon și 0,1 g indicator. Se titrează cu complexon până la virarea culorii de la roșu ca vinul, la albastru net.

Calcul: $\text{mg } Mg^{++}/dm^3 = \frac{V.f. \cdot 0{,}2432}{v} \cdot 1\,000$

V = ml soluție de complexon folosiți la titrare;
f = factorul soluției de complexon 0,01 M;
v = cantitatea de apă de probă luată în lucru în ml;
0,2432 = echivalentul în mg Mg al unui ml de soluție de complexon 0,01 M.

1.8.4.2.4.2. Metoda prin calcul

$$\text{mg } Mg^{++}/dm^3 = \frac{(V_1 - V)f \cdot 0{,}2432}{v} \cdot 1\,000$$

V_1 = ml soluție de complexon 0,01 M folosiți la titrarea durității totale;
V = ml soluție de complexon 0,01 M folosiți la titrarea ionilor de calciu;
v = cantitatea de apă de probă luată în lucru, în ml;
f = factorul soluției de complexon 0,01 M.

1.8.4.2.5. DETERMINAREA SIMULTANĂ A CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI ÎN ACEEAȘI PROBĂ DE APĂ

Principiul metodei: ionii de calciu și magneziu se titrează simultan cu complexon, în aceeași probă de apă prin schimbarea pH-ului.

Reactivi: — soluție de complexon (versenat) 0,01 M (vezi duritatea totală);
— soluție tampon (vezi duritatea totală);
— indicator negru de criocrom T (vezi duritatea totală);
— indicator murexid (purpurat de amoniu) (vezi determinarea calciului);
— soluție de HCl N;
— soluție de NaOH N.

Modul de lucru: se iau 50 ml apă de analizat sau o alicotă care se diluează cu apă bidistilată până la 50 ml, într-un flacon Erlenmayer. Se adaugă 3 ml NaOH N, pH-ul trebuie să fie de 12—13. În prezența hidroxidului de sodiu precipită ionii de magneziu sub formă de $Mg(OH)_2$. Se adaugă aproximativ 0,1 g murexid și se titrează cu complexon până ce culoarea virează de la roz la violaceu. În aceeași probă se adaugă 3,2 ml HCl N și se agită un minut — pH-ul soluției trebuie să fie acum în jur de 4 și precipitatul de hidroxid de magneziu să fie complet dizolvat. Se adaugă 1 ml soluție tampon pentru duritate și se agită (pH-ul trebuie să fie 10). Dacă nu s-a ajuns la acest pH se mai adaugă 1 ml soluție tampon.

Se introduce 0,1 g indicator negru de criocrom și se titrează din nou cu complexon până se obține virajul de la roșu ca vinul la albastru net.

Calcul: $\text{mg } Ca^{++}/dm^3 = \frac{V.f.\ 0{,}4008}{v} \frac{V_1 \cdot f \cdot 0{,}2432}{v} \cdot 1\,000$

$$\text{mg } Mg^{++}/dm^3 = \frac{V \cdot f \cdot 0{,}2432}{v} \cdot 1\,000$$

V = ml soluție de complexon 0,01 M folosiți la prima titrare;
f = factorul soluției de complexon;
0,4008 = echivalentul în mg Ca al unui ml de complexon 0,01 M;
v = cantitatea de apă de analizat luată în lucru;
V_1 = ml soluție de complexon 0,01 M folosiți la a doua titrare;
0,2432 = echivalentul în mg Mg a unui ml de complexon 0,01 M

1.8.4.2.6. DETERMINAREA DURITĂȚII APEI

Generalități: duritatea apei este dată de prezența tuturor cationilor din apă în afară de cationii metalelor alcaline. Deoarece ionii de calciu și magneziu se găsesc în apă în cantitate mult mai mare față de ceilalți cationi, determinarea durității va consta din determinarea concentrației acestor ioni. Apele dure sunt neplăcute la gust; la fierberea apei sărurile în exces se depun pe vase, cazane, conducte și/sau împiedică o bună fierbere a legumelor; cu săpunul dau săruri insolubile fiind neeconomice. În fine, apele moi sunt incriminate de producerea unor afecțiuni cardio-vasculare.

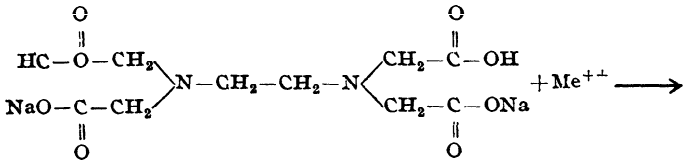
Duritatea apei este de 2 feluri: duritate temporară sau carbonatată, dată de bicarbonații de calciu și magneziu prezenți în apă și duritatea permanentă sau necarbonatată dată de celelalte săruri de calciu și magneziu (azotați, sulfați, cloruri, fosfați etc.).

Suma celor două durități formează duritatea totală. Duritatea excesivă a apei are implicații de ordin economic.

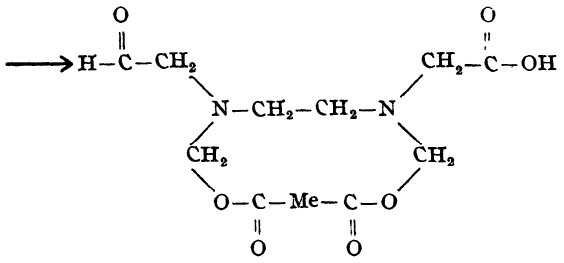
Convențional, duritatea se exprimă în grade de duritate care pot fi grade germane (1 grad = 10 mg CaO) sau grade franceze (1 grad = = 10 mg $CaCO_3$). La noi în țară, exprimarea durității se face în grade germane.

Metoda complexometrică

Principiul metodei: ionii de calciu și magneziu au proprietatea de a forma complexe de tip chelat cu sarea de sodiu a acidului etilen-diamin-tetraacetic, incolori, solubili și nedisociabili. Sfârșitul reacției este marcat de indicatorii specifici cum ar fi negru de eriocrom.



sarea de sodiu a acidului EDTA



complexul chelat

Reactivi: — complexon (versenat), 0,01 M: se cântăresc 3,7226 g complexon III, se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

— clorura de calciu, soluție, se prepară cântărind la balanța analitică 1 g carbonat de calciu ($CaCO_3$) ținut în prealabil 2 ore la etuvă la 105°C și răcit în exsicator, se dizolvă în HCl 10%, într-un balon cotat de 1 000 ml, adăugându-se picătură cu picătură, pentru a evita excesul de acid și agitând continuu. După dizolvarea completă a carbonatului se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 1 mg $CaCO_3$;

1 mg $CaCO_3$ corespunde la 0,561 mg CaO;

— soluția tampon: se cântăresc 5,40 g clorură de amoniu care se trec cu câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 35 ml soluție de amoniac conc. și se completează la semn cu apă bidistilată;

— indicator negru de eriocrom T: 0,1 g eriocrom T se majorează bine cu 10 g NaCl, se folosește ca pulbere:

— HCl 10%.

— Factorul soluției de complexon se stabilește astfel: 10 ml din soluția de clorură de calciu se introduc într-un flacon Erlenmayer peste

care se adaugă 1 ml soluție tampon, cca. 0,1 g indicator criocrom T și cca. 15 ml apă bidistilată. Se titrează cu soluție de complexon III până ce culoarea virează de la roșu ca vinul, la albastru net.

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

V = ml de soluție de clorură de calciu;
V_1 = ml soluție de complexon folosiți la titrare.

Modul de lucru: se iau 25 ml apă de analizat și se introduc într-un balon cu fundul plat de 100 ml. Se diluează volumul până la 50 ml cu apă bidistilată. Se adaugă 1 ml soluție tampon pentru a obține pH-ul 10 și 0,1 g indicator criocrom T, apoi se titrează cu soluție de complexon III până ce culoarea virează de la roșu ca vinul, la albastru net.

Calcul: grade duritate totală/dm^3 $= \frac{V.f.\ 0{,}561}{v.10} \cdot 1\,000$

V = ml soluție de complexon, 0,01 M folosiți la titrare;
f = factorul soluției de complexon;
0,561 = echivalentul în mg CaO pentru 1 ml soluție de complexon 0,01 M;
v = cantitatea de apă luată în lucru, în ml;
10 = mg CaO corespunzător unui grad de duritate.

Obs: în cazul unui consum de soluție de complexon care depășește 5 ml se va lua în lucru o cantitate mai mică de apă.

1.8.4.2.6.2. Determinarea durității temporare

Principiul metodei: neutralizarea bicarbonaților și carbonaților de calciu și magneziu prin titrare cu un acid mineral în prezența de indicator:

$Ca(CO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$
$MgCO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + CO_2 + H_2O$

Reactivi: — HCl, soluție 0,1 N;
— metiloranj 0,1%.

Modul de lucru: se iau 100 ml din proba de apă și se introduc într-un flacon Erlenmayer, se adaugă 2 picături de metiloranj și se titrează cu HCl 0,1 N până se obține virajul de la galben-citrin la galben-portocaliu.

Calcul: grade duritate: $\frac{V.f.2{,}8}{v.10} \cdot 1\,000.$

V = ml de HCl 0,1 N folosiți la titrare;
f = factorul soluției de HCl 0,1 N;
2,8 = echivalentul în mg CaO al unui ml de HCl 0,1 N;
v = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml;
10 = mg CaO corespunzător unui grad de duritate.

1.8.4.2.6.3. Determinarea durității permanente

A = duritate totală în grade ;
B = duritate temporară în grade.

Observații : dacă duritatea temporară este mai mare decât duritatea totală, consumul de HCl 0,1 N folosiți la titrare se datorează alcalinității dată și de hidroxizii și carbonații alcalini. În acest caz duritatea permanentă se determină astfel : se iau 200 ml apă de analizat, se introduc într-un balon cu fundul plat și se fierbe lent 30 minute. Se răcește, se completează volumul cu apă bidistilată, se filtrează printr-un filtru spălat de 2—3 ori cu apă bidistilată fierbinte. Se iau din filtrat 25 ml și se procedează ca pentru determinarea durității totale.

Duritatea totală se mai poate determina prin calcul după determinarea simultană a calciului și magneziului din apă.

$$\text{grade duritate/dm}^3 = \frac{(A + A_1)f \cdot 0{,}5607}{v.10} \cdot 1\,000$$

$A + A_1$ = ml complexon 0,01 M folosiți la ambele titrări ;
f = factorul soluției de complexon ;
0,5607 = echivalentul în mg CaO al unui ml de complexon 0,01 M ;
v = cantitatea de apă de analizat luată în lucru ;
10 = mg CaO corespunzător unui grad de duritate.

1.8.5. DETERMINAREA SUBSTANȚELOR CHIMICE POTENȚIAL TOXICE

Grupa substanțelor chimice potențial toxice este foarte greu de definit, știindu-se că orice substanță peste anumite concentrații poate deveni toxică, chiar și substanțe necesare organismului uman. Grupa acestor substanțe este însă inclusă în toate tratatele, inclusiv în recomandările O.M.S. În general, se consideră a fi incluse în această grupă acele substanțe chimice care și în alte situații decât ingerarea lor pe cale hidrică prezintă un pericol toxicologic și care își manifestă această calitate la concentrații relativ reduse.

Marea majoritate a substanțelor încadrate în grupa celor potențial toxice sunt substanțe poluante, supraadăugate compoziției normale a apei, cu excepția unui număr redus de substanțe care pot avea și o origine naturală (fluor, nitrați). Concentrațiile maxime admise ale acestor substanțe au fost stabilite de cele mai multe ori prin studii experimentale pe animale de laborator și confirmate prin cercetări epidemiologice.

În această grupă am încadrat arsenul, bariul, cadmiul, cianurile, cobaltul, cromul, fluorul, mercurul, plumbul, seleniul și nitrații.

1.8.5.1. DETERMINAREA ARSENULUI DIN APĂ

Generalități : arsenul ajunge în apă ca poluant în urma utilizării pesticidelor cu conținut de arsen sau din ape reziduale industriale. La concentrații foarte mici poate fi toxic și are acțiune cancerigenă.

Principiul metodei: arsenul formează cu dietilditiocarbonatul de argint un complex colorat în roşu ce se poate colorimetra.

Interferenţe: H_2O interferează reacţia şi se poate îndepărta cu aceat de plumb.

Reactivi: — Zinc, granule:

Varianta I

Soluţia de dietilditiocarbamat de argint, 1 g se dizolvă în câţiva ml de piridină într-un balon cotat de 200 ml, apoi se diluează volumul până la 200 ml cu piridină. Dietilditiocarbamatul de argint se prepară din 2,25 g dietilditiocarbonat de sodiu dizolvaţi în 100 ml apă bidistilată în care se adaugă 100 ml soluţie de NO_3Ag 1,7%. Se filtrează printr-o pâlnie Büchner apoi filtrul cu precipitat se usucă la temperatura camerei în exsicator vidat (vezi determinarea arsenului din aer).

Varianta a II-a

Prepararea soluţiei de dietilditiocarbamat de Ag.

400 mg efedrină se dizolvă în 200 cm^3 cloroform, se adaugă 625 mg dietilditiocarbamat de argint şi se dizolvă. Se diluează până la 250 cm^3 cu cloroform. Se filtrează dacă este cazul. Se păstrează în sticlă brună, la rece.

— HCl concentrat d = 1,19;

— clorură stanoasă 40% în acid clorhidric concentrat;

— acetat de plumb 10%;

— soluţie de IK 15%;

— soluţie etalon, stoc, de trioxid de arsen: se dizolvă 1,32 g As_2O_3 uscat în prealabil o oră la 110°C, în 10 ml soluţie de NaOH 40%, apoi se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie conţine 1 mg As;

— soluţia etalon de lucru se prepară extemporaneu prin diluarea soluţiei etalon stoc de 1 000 de ori;

1 ml din această soluţie conţine 1 μg As.

Modul de lucru: pentru determinarea arsenului din apă se foloseşte aparatul din fig. 4.

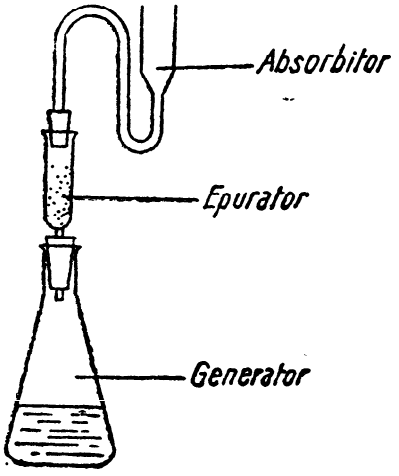


Fig. 4. — Aparat pentru determinarea arsenului.

În generatorul aparatului se introduc 25 ml apă de analizat, 5 ml de HCl concentrat, 2 ml soluţie de IK 15% şi 8 picături de clorură stanoasă 40%. Se amestecă bine, apoi se lasă în repaus 15' pentru reducerea completă a arsenului. În dispozitivul numit epurator (se introduce un tamponde vată îmbibată cu acetat de Pb, iar în absorbitorul aparatului se introduc 4 ml soluţie de dietilditiocarbamat de argint.

În generator se adaugă 3 g granule sau pulbere de zinc şi se închide

imediat generatorul. Se așteaptă 60' pentru degajarea completă a hidrogenului arseniat care este prins în absorbitorul aparatului unde se află dietilditiocarbamnat de argint cu care formează dietilditiocarbamnatul de arsen de culoare roșie.

După trecerea timpului de reacție soluția se trece din absorbitor într-o cuvă cu drumul optic de 1 cm și se citește imediat extincția la un spectrofotometru la lungimea de undă 560 nm. Paralel cu proba se efectuează o probă martor în aceleași condiții ca și proba, folosind apă bidistilată.

Valoarea extincției probei de analizat se raportează la o curbă de etalonare care se stabilește după schema de mai jos:

Concentrația As în probă	µg	*0*	*1*	*2*	*5*	*10*	*15*	*20*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	5	10	15	20
Apă bidistilată	ml	25	24	23	20	15	10	5
Acid clorhidric concentrat	ml			câte 5ml				
Soluție IK 15%	ml			câte 2 ml				
Soluție de $SnCl_2$	picături			câte 8				

Se introduce succesiv fiecare concentrație în generatorul aparatului, se lasă în repaus 15', apoi se continuă operațiile ca și pentru proba de apă. Cu valoarea extincțiilor obținute se trasează o curbă de etalonare pe care se interpolează extincția probei de apă.

Calculul: mg $As/dm^3 = \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg arsen din proba de apă luată în lucru

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru în ml.

1.8.5.2. DETERMINAREA BARIULUI DIN APĂ

Generalități: bariul poate exista în apă sub formă de carbonat sau clorură atât natural dar mai ales din poluare.

Principiul metodei: bariul este precipitat cu acid sulfuric sub formă de sulfat de bariu, în mediu de alcool etilic și în prezența indicatorului thorin.

Reactivi: acid sulfuric, soluție 0,1 N (2,8 ml H_2SO_4, d = 1,84 pentru 100 ml apă);

— acid sulfuric soluție de lucru, 0,001 N se prepară din soluția de H_2SO_4 0,1 N diluată de 100 ori.

Factorul soluției de H_2SO_4 se face față de o soluție de carbonat de sodiu de aceeași normalitate, în prezența metiloranjului ca indicator;

— soluția de carbonat de sodiu 0,1 N se prepară din fixanal sau cântărind 0,53 g Na_2CO_3 uscat în prelabil la 200° timp de 1 oră, se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml apoi se aduce la semn cu apă bidistilată;

— albastru de bromtimol, 0,02 g se dizolvă în câțiva ml alcool etilic 96% într-un balon cotat de 100 ml, se titrează cu KOH 15% până se obține culoarea albastru închis, apoi se completează până la semn cu apă bidistilată;

— metiloranj, soluție 0,1%;

— hidroxid de potasiu 15%;

— indicator thorin 0,05% în apă. Se păstrează în sticlă brună;

— apă bidistilată se prepară în mediul alcalin (vezi determinarea iodului);

Modul de lucru: se iau 50 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 50 ml alcool etilic 96% și 0,5 ml indicator thorin.

Se titrează dintr-o microbiuretă cu H_2SO_4 0,001 N agitând continuu vasul cu proba până se obține virajul de la roz la roz-banan.

Paralel se face o probă pentru determinarea alcalinității măsurându-se 50 ml apă de analizat peste care se adaugă 0,5 ml albastru de bromtimol și se titrează cu H_2SO_4 0,001 N cu picătura, până la viraj galben.

Calcul: $\text{mg } Ba^{++}/dm^3 = \frac{(V_2 - V_1)f \cdot 0{,}079}{V} \cdot 1\,000$

V_2 = ml soluție de H_2SO_4 0,001 N folosiți pentru titrarea bariului;

V_1 = ml soluție de H_2SO_4 0,001 N folosiți pentru titrarea alcalinității probei în prezența de albastru de bromtimol;

f = factorul soluției de H_2SO_4 0,001 N;

0,079 = echivalentul în mg Ba al unui ml de H_2SO_4 0,001 N;

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

1.8.5.3. DETERMINAREA CADMIULUI DIN APĂ

Generalități: cadmiul se găsește în apă natural în concentrație foarte mică. Adesea provine din poluarea apei cu ape reziduale industriale. Cadmiul are o toxicitate crescută și un mare potențial de cumulare în rinichi și ficat. A fost incriminat în inducerea hipertensiunii arteriale.

1.8.5.3.1. METODA COLORIMETRICĂ

Principiul metodei: cadmiul în anumite condiții reacționează cu ditizona cu care formează un complex colorat în roșu, ditizonatul de cadmiu, solubil în cloroform.

Reactivi și material necesar: — tartrat de sodiu și potasiu cu 3 molecule de H_2O; se dizolvă 25 g tartrat de sodiu și potasiu în 100 ml apă bidistilată. Soluția se trece într-o pâlnie de separare peste care se adaugă 20 ml ditizonă (soluția II) și se agită puternic timp de 2 minute. După separarea straturilor, cel cloroformic se îndepărtează. Se adaugă în pâlnie 10 ml cloroform și după agitare și separare a straturilor, stratul cloroformic se aruncă. Se repetă operațiunea până ce stratul cloroformic rămâne incolor. Soluția de tartrat se trece într-o sticlă brună și se păstrează la rece;

— soluția de hidroxid de sodiu 20%;

— soluția etalon de cadmiu stoc; 0,1 g cadmiu metalic se dizolvă prin încălzire într-o soluție preparată din 20 ml apă bidistilată și 5 ml HCl

conc. După dizolvare se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml şi se aduce apoi la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie conţine 0,1 mg Cd;

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc care se diluează de 100 ori în felul următor: 10 ml soluţie stoc şi 10 ml HCl conc., se diluează pînă la 1 000 ml cu apă bidistilată;

— 1 ml din soluţia de lucru conţine 1 μg Cd;

— cloroform;

— clorhidrat de hidroxidamină 20%;

— soluţia de ditizonă 0,1 g difeniltiocarbazonă pentru 1 000 ml cloroform;

— soluţia II de ditizonă 0,01 g/l se prepară din soluţia de mai sus diluată de 10 ori cu cloroform;

— soluţia I de hidroxid de sodiu şi cianură de potasiu se prepară din 40 g NaOH şi 1 g cianură de potasiu pentru 100 ml apă bidistilată;

— soluţia II de hidroxid de sodiu şi cianură se prepară din 40 g NaOH şi 0,5 g cianură de potasiu care se diluează pînă la 100 ml cu apă bidistilată;

— soluţie de acid tartric 2%.

Modul de lucru: într-o pâlnie de separare se introduc 25 ml de apă de analizat sau o alicotă care se diluează cu apă bidistilată; la 25 ml, se adaugă 1 ml tartrat de sodiu şi potasiu, 5 ml soluţie I de hidroxid şi cianură, 1 ml hidroxilamină şi 15 ml soluţie ditizonă (soluţia II). Se agită 1 minut, apoi se lasă să se separe straturile şi se decantează faza cloroformică într-o altă pâlnie de separare care conţine 25 ml soluţie de acid tartric.

Se adaugă în prima pâlnie, 10 ml cloroform, se agită, se lasă să se separe straturile, iar stratul cloroformic este trecut în cea de a doua pâlnie. Se agită a doua pâlnie timp de 2 minute şi stratul cloroformic se aruncă. Se mai adaugă 5 ml cloroform, se agită pâlnia 1 minut şi din nou se aruncă stratul cloroformic. Se adaugă 0,25 ml hidroxilamină, 15 ml ditizonă (soluţia II) şi 5 ml amestec de hidroxid şi cianură (soluţia II). Se agită 1 minut, apoi se lasă în repaus pentru a se separa straturile. Stratul cloroformic, care conţine ditizonatul de cadmiu, este trecut într-o cuvă de 1 cm, filtrându-se printr-un tampon de vată hidrofilă ce se introduce în tija pâlniei de separare. Extincţia se citeşte la un spectrofotometru la lungimea de undă de 518 nm, iar valoarea extincţiei obţinută se raportează la curba de etalonare întocmită după schema de mai jos:

Concentraţia în cadmiu/dm³	*μg*	*0*	*80*	*190*	*240*	*320*	*400*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	2	4	6	8	10
Apă bidistilată	ml	25	23	21	19	17	15
Soluţia de tratat de Na şi K	ml	câte 1 ml					
Soluţia de hidroxid-cianură (sol. I)	ml	câte 5 ml					
Soluţia de clorhidrat de hidroxilina	ml	câte 1 ml					
Soluţia de ditizonă (soluţia II)	ml	câte 15 ml					

Se continuă aceleaşi operaţiuni ca şi pentru determinarea cadmiului din apă. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează o curbă de etalonare care foloseşte pentru determinarea concentraţiei necunoscute de cadmiu din apa de probă.

Obs.: Metoda cea mai indicată pentru determinarea cadmiului în apă este metoda spectroscopiei în absorbţia atomică (AAS) care este sensibilă, precisă şi rapidă.

1.8.5.4. DETERMINAREA CIANURILOR DIN APĂ

Generalităţi: cianurile provin în apă în general din ape reziduale industriale. Toxicitatea lor este în funcţie de pH, de temperatură şi de încărcarea ionică a apei, condiţii care disociază cianurile în acid cianhidric liber.

Principiul metodei: cianurile libere care sînt HCN şi ioni CN^- sunt uşor oxidabile cu cloramina T şi transformate în clor-cian care cu malonil-uree în soluţie de piridină formează un complex colorat în violet-roşu, colorimetrabil. Separarea cianurilor libere se realizează prin microdifuzie, folosind celula „Conway" modificată.

Recoltarea probelor de apă se face într-un flacon în care s-au adăugat granule de hidroxid de sodiu până s-a obţinut pH-ul = 11. Înainte de determinare, proba de apă se aduce la pH 7—8.

Reactivi şi material necesar:

— soluţie de NaOH 0,1 N.

— soluţie de fosfat monosodic [$NaH_2(PO_4)H_2O$] 1 M (G.m. = 138),

— soluţie de HCl 0,1 N,

— soluţie de cloramină T 0,25% (se păstrează la rece),

— reactiv piridin-barbituric se prepară din 3 g acid barbituric (malonil uree), 15 ml piridină (incoloră) şi 3 ml HCl conc. (d = 1,19) într-un balon cotat de 50 ml. Se amestecă bine până la dizolvare completă şi se aduce la semn cu apă bidistilată. În caz de nedizolvare completă se poate filtra. Reactivul se prepară extemporaneu;

— soluţie etalon stoc de cianură se prepară din 0,25 g KCN care se dizolvă într-o soluţie de hidroxid de sodiu 0,2 N într-un balon cotat de 100 ml şi se aduce la semn cu soluţie de hidroxid 0,2 N;

— soluţie etalon de lucru se prepară numai la nevoie din soluţia stoc prin diluare cu apă bidistilată neutră realizându-se o concentraţie de 0,001 mg CN^-/ml;

— stabilirea titrului soluţiei de cianură de potasiu stoc: se iau 10 ml soluţie de cianură într-un flacon Erlenmayer şi se adaugă 0,25 ml soluţie de rodamină 0,02% în acetonă (p-dimetilamino-benzaldehidă) şi se titrează cu o soluţie de azotat de argint 0,1 N până la viraj roz-ciclam.

$$T = \frac{V.f.\ 5{,}2}{V_1}$$

T = titrul soluţiei de cianură de potasiu în mg CN^-/ml;

V = ml soluţie de azotat de argint folosiţi la titrare;

f = factorul soluţiei de azotat de argint;

5,2 = echivalentul în mg CN^- al unui ml soluție de azotat de argint 0,1 N;

V = ml soluție de cianură luați în lucru.

Titrul soluției stoc de cianură de potasiu se efectuează ori de câte ori se prepară soluția etalon de lucru;

— celula „Conway" modificată (fig. 5) este formată dintr-un flacon de sticlă (a) și un dop prelungit cu o nacelă (b) care se închide ermetic.

Modul de lucru: în corpul „a" al celulei se introduc 20 ml apă de analizat sau o alicotă care se diluează cu apă bidistilată până la 20 ml (proba trebuie să conțină cel puțin 0,05 μg CN^-). În nacela „b" se introduc 2 ml soluție NaOH 0,1 N. Peste proba de apă se introduc 2 ml soluție tampon difosfat și se închide imediat celula. Printr-o ușoară mișcare de rotație se amestecă soluția tampon cu proba de apă. Se ține celula pe baia de apă la 40—45°C timp de o oră. Din când în când se agită celula prin ușoare mișcări de rotație. Acidul cianhidric din proba de apă este absorbit de soluția de NaOH din nacelă. După răcire, din nacelă se ia 1 ml și se trece într-o eprubetă; se neutralizează cu 1 ml soluție de HCl 0,1 N peste care se adaugă 1 ml soluție de cloramină T. Se agită și se așteaptă 2—3 minute pentru oxidarea cianurilor la clor-cian. Se adaugă apoi 2 ml reactiv piridin-barbituric, se agită, se completează volumul până la 10 ml cu apă bidistilată și exact după 10' se face citirea la un spectrofotometru la lungimea de undă de 580 nm în cuva de 1 cm. Valoarea extincției probei de apă se interpolează pe o curbă de etalonare pregătită pentru fiecare concentrație la fel ca și proba.

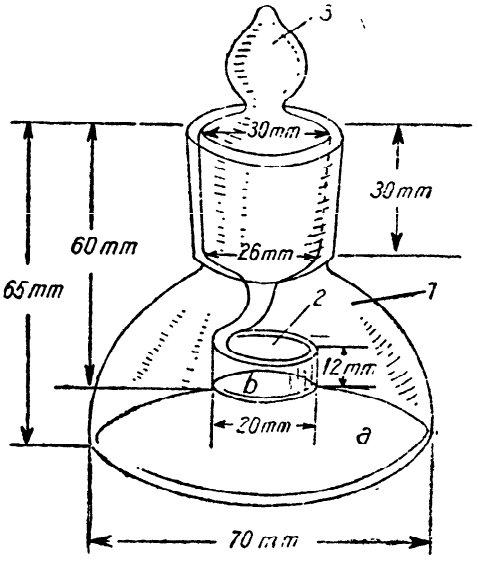


Fig. 5. — Celula Conway — modificată pentru microdifuziunea cianurilor libere.

Concentrațiile din scară sunt prezentate în schema următoare:

Soluția etalon de lucru	*ml*	*0*	*0,05*	*0,1*	*0,25*	*0,50*	*1,0*
Apă bidistilată	ml	20	19,95	19,9	19,75	19,5	19,0
Tampon fosfat	ml	2	2	2	2	2	2
conc. în CN^- din probă	μg	0	0,05	0,1	0,25	0,5	1,0

Fiecare concentrație din scară se introduce succesiv în corpul „a" al celulei, iar în nacelă se introduc 2 ml NaOH 0,1 N. În continuare se procedează ca și pentru proba de apă. Valorile extincțiilor obținute pentru fiecare concentrație se folosesc pentru trasarea unei curbe de etalonare înscriind pe abscisă concentrațiile în μg CN^- din fiecare etalon iar pe ordonată extincțiile.

Calcul: $\mu g\ CN^-/dm^3 = \frac{C \cdot 2}{V} \cdot 1\,000$

C = concentrația în μg CN^- a probei;
2 = deoarece s-a luat numai 1 ml din nacela cu NaOH 0,1 N pentru colorimetrare;
V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

1.8.5.5. DETERMINAREA COBALTULUI DIN APĂ

Generalități: cobaltul se găsește în apă în cantitate foarte mică (micrograme). Creșterea cantității sale, de cele mai multe ori prin poluarea apei, are un rol în producerea unor tulburări cardio-vasculare; se cunoaște cardiopatia băutorilor de bere apărută în Canada la Quebec ca urmare a tratării acesteia cu cobalt.

Principiul metodei: ionii de cobalt dau în anumite condiții de pH și temperatură cu sarea Nitroso-R o colorație roșie ce se poate colorimetra.

Reactivi:
- — acid azotic
- — acid clorhidric 6 N
- — fenolftaleina 1% în soluție alcoolică
- — soluție de acid Spekker care se prepară din: acid fosforic 1,50 ml acid sulfuric (d = 1,84) 150 ml și apă bidistilată până la 1 000 ml
- — soluție de sare de Nitrozo-R 0,2%
- — soluția de acetat de sodiu 3 H_2O 50%
- — soluție de hidroxid de sodiu 20%
- — soluție etalon cobalt stoc care se prepară din 0,422 g acetat de cobalt se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată, apoi se completează pînă la 1 000 ml cu apă bidistilată
- — 1 ml din această soluție conține 0,1 mg Co
- — soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc prin diluare cu apă bidistilată până la obținerea unei concentrații de 10 μg Co/ml (soluția I) și de 1 μg/ml (soluția II).

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat și se evaporă la sec pe baia de apă într-o capsulă rezistentă. Se reia reziduul cu 0,4 ml HCl 6 N și apoi se trece cantitativ într-un flacon Erlenmayer folosind 5 ml apă bidistilată. Paralel se prepară un martor din 5 ml apă bidistilată și 0,4 ml HCl 6 N. Atât proba cât și martorul se încălzesc pe baia de apă până la fierbere, apoi se răcesc. Se alcalinizează cu o soluție de NaOH 2% în prezența de fenolftaleină ca indicator până la virajul roșu, apoi se adaugă

0,4 ml acid Spekker, 1 ml soluție de sare Nitrozo-R 0,2% și 2 ml acetat de sodiu 50% și se fierbe din nou. Se adaugă 1 ml HNO_3 și se lasă să fiarbă 1 minut. După răcire, se trece conținutul cantitativ într-un cilindru gradat de 10 ml și se completează până la semn cu apă bidistilată. Dacă soluția nu este clară se centrifughează, apoi se ia din lichidul supernatant și se trece într-o cuvă de 1 cm citindu-se extincția la lungimea de undă de 520 nm față de martor.

Valoarea extincției se raportează la curba de etalonare care se întocmește după următoarea schemă:

Soluția etalon II (7 μg/ml)	*ml*	*0*	*1*	*2*	*5*	–	–	–
Soluția etalon I (10 μg/ml)	ml	—	—	—	—	1	1,5	2
Apă bidistilată	ml	5	4	3	0	4	3,5	3
Concentr. Co/dm³ apă	μg	0	10	20	50	100	150	200

Se adaugă în fiecare tub câte 0,4 ml HCl 6 N, se aduce la fierbere pe baia de apă și se continuă apoi ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor pentru fiecare concentrație se trasează o curbă de etalonare pe care se interpolează valoarea extincției probei și se obține concentrația direct în μg/dm³.

1.8.5.6. DETERMINAREA CROMULUI DIN APĂ

Generalități: cromul provine în apă prin poluare cu ape reziduale industriale și se găsește atât sub formă trivalentă cât și hexavalentă. Cromul hexavalent are un potențial toxic mai mare decît cel trivalent.

1.8.5.6.1. METODA PENTRU CROM HEXAVALENT

Principiul metodei: cromul hexavalent reacționează cu difenilcarbazida în mediu acid și formează o colorație roz-violacee a cărei intensitate este proporțională cu concentrația cromului.

Interferențe: reacția este interferată de fier peste 100 mg/l care se îndepărtează cu acid fosforic și de substanțe organice care se îndepărtează prin mineralizare astfel: într-un pahar Berzelius se introduc 50 ml apă de analizat, se acidulează cu acid sulfuric în prezența a 2 picături de metiloranj. Se adaugă un exces de 10 ml acid sulfuric și se evaporează pe baie până ce volumul ajunge la aproximativ 10 ml. Se răcește și se adaugă 1 ml perhidrol, apoi se încălzește din nou la fierbere. Se introduc 5 ml acid azotic, se acoperă cu o sticlă de ceas și se continuă fierberea pînă la apariția vaporilor albi de anhidridă sulfurică. Dacă soluția nu este complet limpede se adaugă încă 5 ml acid azotic și se continuă fierberea pînă la apariția vaporilor de anhidridă sulfurică. După răcire se adaugă aproximativ 20 ml apă bidistilată pentru dizolvarea sărurilor greu solubile și dacă este cazul se filtrează printr-o hârtie de filtru spălată în prealabil cu acid azotic (1 : 1).

Reactivi:

— acid sulfuric (d = 1,84) şi diluat 1 : 2,
— apă oxigenată 30%,
— acid azotic (d = 1,42) şi diluat 1 : 1,
— amoniac 25%,
— metiloranj 0,05%,
— acid fosforic (d = 1,71),
— permanganat de potasiu 0,1 N,
— azidă de sodiu 0,5%,
— difenilcarbazidă — 0,2 g se dizolvă în 100 ml alcool etilic. Se adaugă sub agitare continuă 400 ml acid sulfuric diluat (1 : 9). Se păstrează în sticle închise la culoare şi la rece. Apariţia unei coloraţii slab roz indică degradarea reactivului.

— azida de sodiu 0,1%.

— soluţia etalon stoc pentru crom se prepară din 0,2828 g bicromat de potasiu sau 0,370 g cromat de potasiu, uscat în prealabil 10 ore la 105°C, se dizolvă în cîţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se aduce la semn cu apă bidistilată;
1 ml din această soluţie conţine 100 μg Cr^{6+},

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 100 ori;
1 ml din această soluţie conţine 1,0 μg Cr^{6+}.

Recoltarea: vasele de recoltare se clătesc cu acid azotic (1 : 1) şi apoi cu apă bidistilată. Probele de apă se conservă prin adăugarea de acid azotic (d = 1,41) până la pH = 4 şi încă 5 ml de acid azotic în exces pentru 1 000 ml apă.

Modul de lucru: după îndepărtarea substanţelor organice, proba de apă se introduce într-un tub colorimetric de 50 ml. Se neutralizează cu amoniac sau acid sulfuric în prezenţa a 2 picături de metiloranj. Se adaugă acid sulfuric picătură cu picătură până la reacţia acidă şi apoi un exces de 1 ml. Se adaugă 0,3 ml acid fosforic şi se completează volumul până la 50 ml cu apă bidistilată. Se adaugă 2,5 ml difenilcarbazidă, se agită şi se lasă în repaus 10' după care se colorimetrează la un spectrofotometru la lungimea de undă de 545 nm, în cuva de 1 cm.

Proba se citeşte în compensaţie faţă de un martor pregătit în aceleaşi condiţii ca şi proba, folosind apă bidistilată.

Valoarea extincţiei obţinută se raportează la curba de etalonare preparată după cum urmează:

Concentraţia în Cr^6/dm³	*μg*	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*50*	*100*	*200*	*300*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	0,25	0,50	0,75	1,0	2,5	5,0	10	15
Apă bidistilată	ml	50	49,75	49,5	49,25	49,0	47,5	45,0	40	35,5
Difenilcarbazida	ml	câte 2,5 ml								

Se lasă în repaus 10′ pentru dezvoltarea culorii, apoi se citește extincția pentru fiecare concentrație la un spectrofotometru la lungimea de undă 545 nm ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor obținute se construiește curba de etalonare.

1.8 5 6.2. METODA PENTRU DETERMINAREA CROMULUI TOTAL

Principiul metodei: cromul trivalent din apă este oxidat la crom hexavalent și apoi este determinat colorimetric folosind difenilcarbazida.

Modul de lucru: după îndepărtarea substanțelor organice, așa cum s-a arătat la interferențe, proba se alcalinizează cu amoniac în prezența a 2 picături de metiloranj, apoi se adaugă acid sulfuric cu picătura până la reacția acidă și un exces de 1 ml. Se adaugă 0,3 ml acid fosforic și se încălzește până la fierbere acoperind vasul cu o sticlă de ceas. Se adaugă câteva picături de permanganat de potasiu până la obținerea unei colorații roz și se continuă fierberea câteva minute. Dacă culoarea roz dispare se mai adaugă câteva picături de premanganat, și se continuă fierberea încă 2—3 minute. Se adaugă azida de sodiu picătură cu picătură până la decolorarea completă a probei, se continuă fierberea încă 1 minut, apoi se răcește Se trece proba cantitativ într-un tub colorimetric de 50 ml, se completează la semn cu apă bidistilată și se adaugă 2,5 ml difenilcarbazidă, se lasă în repaus 10′, apoi se colorimetrează la un spectrofotometru (vezi determinarea clorului hexavalent).

1.8.5.6.3. METODA DE DETERMINARE A CROMULUI TRIVALENT

Principiul metodei: cromul trivalent se determină prin calcul scăzând din cantitatea cromului total, cantitatea cromului hexavalent, și obținem cromul trivalent.

Calcul: $\mu g\ Cr^{3+}/dm^3 = A - B$

$A = \mu g$ crom total/dm^3

$B = \mu g$ crom hexavalent/dm^3.

1.8.5.7. DETERMINAREA FLUORULUI DIN APĂ

Generalități: fluorul în apă se găsește în cea mai mare parte sub formă ionică (F^-) dacă pH-ul apei este în jur de 7. La pH mai mic alături de ionii de fluor (F^-) se găsesc ioni de HF_2 sau HF nedisociat. Fluorul are rol în protejarea dinților fiind unul din factorii esențiali în profilaxia cariei dentare; excesul de fluor dă, așa cum am văzut, fluoroza. Fluorul joacă, se pare, un rol, e adevărat neesențial în producerea aterosclerozei, în cantitate mare, putând produce microfocare necrotice în cord și vase.

1.8.5.7.1. METODA COLORIMETRICĂ CU DISTILARE

Principiul metodei: ionul fluor acţionează asupra lacului de zirconiu-alizarină pe care-l decolorează proporţional cu concentraţia ionului fluor, formând cu zirconiul o fluorură neionizabilă $(ZrF)^2$.

Interferenţe: determinarea este interferată de prezenţa unor metale care sunt îndepărtate prin distilare.

Recoltarea: apa se recoltează în flacoane de polietilenă pentru a evita fixarea fluorului pe pereţii vaselor de sticlă.

Reactivi şi material necesar: — sulfat de argint pulbere,

— bioxid de siliciu, pulbere,

— acid sulfuric concentrat,

— reactiv zirconiu-alizarină: soluţia de zirconiu alizarină se pregăteşte din 0,3 g oxiclorură de zirconiu ($ZrO \cdot Cl_2 \cdot 8H_2O$) care se dizolvă în 50 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml, şi 0,07 g alizarin sulfonat de sodiu care se dizolvă în 50 ml apă bidistilată şi se toarnă încet sub agitare peste soluţia de oxiclorură de zirconiu. După câteva minute soluţia este complet limpede,

— soluţia acidă: se diluează 112 ml acid clorhidric (d = 1,19) cu 500 ml apă bidistilată. În alt balon de 500 ml se introduc 400 ml apă bidistilată şi 37 ml H_2SO_4 conc. şi după răcire se completează volumul la 500 ml. Ambele soluţii acide se amestecă.

Soluţiile acide amestecate se toarnă peste soluţia de zirconiu-alizarină din balonul de 1 000 ml şi se aduce la semn. Se agită şi după o oră de repaus la frigider reactivul devine galben şi se poate folosi. Este stabil 2 luni;

— soluţia etalon stoc de fluorură: se dizolvă 0,221 g NaF într-un balon cotat de 1 000 ml, în cîţiva ml de apă bidistilată, apoi se aduce la semn cu apă bidistilată.

— 1 ml din această soluţie conţine 100 μg F^-,

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 10 ori,

— 1 ml din această soluţie conţine 10 μg F.

Modul de lucru: într-o capsulă de platină se măsoară 100 ml apă de analizat, se alcalinizează slab şi se evaporă la sec pe baia de apă. Reziduul se reia cu 10 ml apă bidistilată, se acidulează cu 5 picături de H_2SO_4 concentrat apoi se trece cantitativ într-un balon Kjeldahl de 100 ml capacitate folosind în total cca. 25 ml apă. Se adaugă 25 ml H_2SO_4 conc. şi sulfat de argint pulbere, în cantitate ceva mai mare decât cea necesară pentru precipitarea clorurilor (4,4 părţi Ag_2SO_4 pentru o parte clor).

În sfârşit, se adaugă cca. 0,3 g SiO_2 şi se fixează la aparatul de distilat fluor. Fluorul se distilează la 140—145°C prin antrenarea cu vapori. În generatorul de vapori se introduce apă bidistilată la care se adaugă 20 ml NaOH 0,1 N. Fluorul distilează sub formă de $(SiF_6)H_2$. Viteza de distilare trebuie regulată în aşa fel încât în 8—10 minute să distileze 10 ml.

Distilatul se prinde într-un balon cotat de 100 ml excat până la semn. Distilarea durează cca. o oră și jumătate (fig. 6).

Apele care conțin peste 250 mgF/dm³ nu se supun distilării. În acest caz, se iau din apa de analizat 10 ml, și se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată.

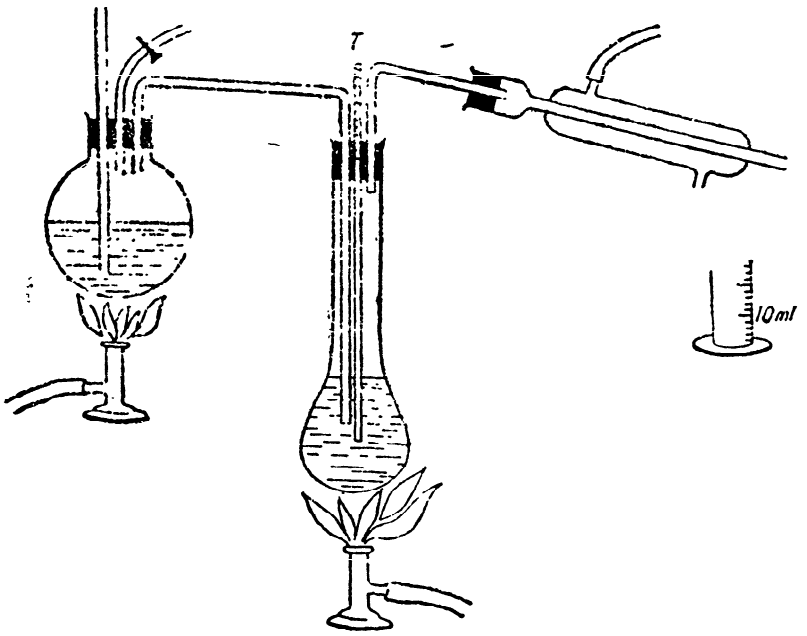


Fig. 6 Aparat pentru distilarea fluorului.

Distilatul se trece într-un tub colorimetric de 100 ml.

Într-o serie de alte tuburi identice se face o scară după schema următoare:

Soluția etalon	*ml*	*0*	*0,1*	*0,2*	*0,3*	*0,4*	*0,5*	*0,6*	*0,8*	*1,0*	*1,2*	*1,4*
Apa bidistilată	ml	0	99,9	99,8	99,7	99,6	99,5	99,4	99,2	99,0	98,8	98,6
R. zirconiu-alizarin	ml	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Conc. F/dm³	ng	0	0,010	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14

Deoarece culoarea variază cu temperatura, tuburile din scară și proba se țin 10′ la aceeași temperatură (30 °C) înainte de a se adăuga reactivul apoi se adaugă atât în probă cât și în etaloane câte 5 ml reactiv zirconiu-alizarină. Dacă proba este concentrată mai mult de 1,4 mg F/dm³

se ia în lucru o cantitate mai mică și se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată.

Compararea probei cu scara se face după 2 ore de repaus când intensitatea culorii este maximă, citirea se face la un spectrofotometru la lungimea de undă 525 nm și cuva de 1 cm drum optic.

1.8.5.7.2. METODA VOLUMETRICĂ

Principiul metodei: ionii de fluor reacționează cu azotatul de thoriu cu care formează un complex stabil neionizabil. Când toți ionii de fluor prezenți au fost completați ,azotatul de thoriu adăugat va reacționa cu alizarin-sulfonatul de sodiu cu care formează un lac colorat în roz care va indica sfârșitul reacției dintre fluor și azotatul de thoriu.

$$(NO_3)_4Th + {}_6NaF \rightarrow (ThF_6)Na_2 + {}_4NO_3Na$$

Reactivi: — acid clorhidric 0,1 N,

— soluție saturată de clorură de calciu cristalizată,

— alizarin-sulfonat de sodiu 0,1 g se introduce într-un balon cotat de 100 ml cu câțiva ml de apă bidistilată. Se adaugă 10 ml hidroxid de potasiu 0,1 N și se completează la semn cu apă bidistilată. Se păstrează la rece și întuneric cel mult 20 zile.

— soluția de nitrat de thoriu: 0,2 g azotat de thoriu [$(NO_3)_4Th$], sau 0,1775 g $Th(SO_4)_2$, se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml cu câțiva ml de apă bidistilată, se adaugă 70 ml HCl 0,1 N și se completează la semn cu apă bidistilată,

— soluția etalon stoc de fluorură de sodiu se prepară din 0,4421 g NaF care se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată,

1 ml din această soluție conține 0,2 mg F,

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 10 ori,

— 1 ml din această soluție conține 0,02 mg F,

— apă bidistilată lipsită de fluor se prepară din apă distilată care se redistilează în prezența a 5—6 granule de NaOH și 2—3 cristale de permanganat de potasiu pentru 2 litri de apă. Primii 50 ml din apa bidistilată se aruncă.

— Hidroxid de potasiu 0,1 N.

Modul de lucru: se iau 3 flacoane Erlenmayer de 100 ml identice care se notează cu A, B, C și se procedează după următoarea schemă:

Erlenmayer		*A*	*B*	*C*
Apă bidistilată	ml	50	48	—
Etalon pentru fluor	ml	—	2	—
Apa de analizat	ml	—	—	50
Soluție clorură de calciu	ml	1	1	1
Indicator alizarin	ml	1	1	1
HCl 0,1 N	se adaugă cu picătura până se obține culoarea galben-citrin, apoi un exces de 2,5 ml			

În cazul A se introduce cu o microbiuretă picătură cu picătură, soluție de azotat de thoriu până se ajunge la 1 ml (dacă virajul nu este prea clar de la galben-citrin la galben-portocaliu se poate folosi o cantitate mai mare de azotat de thoriu de care trebuie să ținem cont la calcul notându-se cantitatea de azotat de thoriu folosită cu V_1).

Culoarea obținută în vasul A folosește pentru compararea culorii din celelalte două vase (B și C).

În vasul B se adaugă azotat de thoriu picătură cu picătură până se obține culoarea asemănătoare soluției din vasul A. Se notează cantitatea de azotat de thoriu folosită cu V_2.

În vasul C se adaugă azotat de thoriu cu picătura până se obține culoarea asemănătoare soluției din vasul A (se notează cu V_3, cantitatea de azotat de thoriu folosită la titrare).

Calcularea titrului soluției de azotat de thoriu exprimată în mg F.

$$T = \frac{0{,}04}{V_2 - V_1}$$

T = titrul soluției de azotat de thoriu exprimat în mg F,
V_2 = cantitatea de azotat de thoriu folosită pentru vasul B, în ml,
V_1 = cantitatea de azotat de thoriu folosită pentru vasul A, în ml,
0,04 = mg F conținuți în 2 ml soluție etalon de fluorură

Calcul: $\text{mg F/dm}^3 = \frac{(V_3 - V_1)T}{V} \cdot 1\,000$

V_3 = cantitatea de azotat de thoriu folosită la titrarea vasului C în ml,
V_1 = cantitatea de azotat de thoriu folosită pentru vasul A, în ml,
T = titrul soluției de azotat de thoriu exprimat în mg F,
V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

1.8.5.8. DETERMINAREA MERCURULUI DIN APĂ

Generalități: mercurul provine în apă din ape reziduale industriale sau din utilizarea fungicidelor și ierbicidelor cu conținut de mercur. Derivații organici ai mercurului au un potențial toxic mult mai ridicat decât cei anorganici.

În apă mercurul se poate cumula atât în organismele acvatice vegetale cât și animale (pești) putând produce intoxicații secundare. De asemenea se cumulează în organismul uman, mai ales în rinichi producând leziuni uneori ireversibile.

Principiul metodei: ionii de mercur în mediul acid formează cu difenilcarbazona (ditizona) un complex colorat în portocaliu, ditizonatul de mercur, care se extrage cu toluen și se poate colorimetra.

Recoltarea: vasele de recoltare se spală în prealabil cu acid azotic 10% și apoi cu apă bidistilată. Pentru conservare se adaugă 20 ml HNO_3

conc. şi 10 ml H_2SO_4 soluţie 1 : 1 pentru 1 000 ml apă de analizat. Probele se vor lucra în max. 24 ore de la recoltare.

Reactivi şi material necesar: — acid azotic d = 1,41 şi soluţii apoase de 2% şi 10% în volume:

— acid sulfuric d = 1,84 şi soluţie apoasă de 50% în volume;

— hidroxid de amoniu soluţie 25%,

— permanganat de potasiu soluţie saturată, care se filtrează după 24 ore prin filtru Gooch 3 şi se păstrează în sticlă brună;

— clorură stanoasă 10% în HCl concentrat,

— galben de metanil soluţie apoasă 0,1%,

— roşu de fenol 0,1%,

— ditizonă soluţie stoc 0,1% şi 0,05% în cloroform; se păstrează la rece şi întuneric,

— ditizona, soluţia de lucru se prepară din soluţia stoc de 0,1%, 0,5 ml diluată până la 100 ml cu toluen,

— clorhidrat de hidroxilamină, soluţie 10%: se dizolvă 50 g hidroxilamină în 400 ml apă bidistilată într-o pâlnie de separare de 1 000 ml. Se adaugă 1—2 picături de roşu de fenol şi se aduce la pH 6,8 cu hidroxid de amoniu, în porţiuni mici până la viraj spre roz. Această soluţie se demetalizează prin agitare puternică cu porţiuni succesive de câte 10 ml cu soluţia cloroformică de ditizonă 0,1% şi spre sfârşit cu soluţia de 0,05% ditizonă în cloroform, până ce culoarea verde a ditizonei rămâne neschimbată, Apoi soluţia de hidroxilamină se spală cu porţiuni a câte 10 ml cloroform pentru a îndepărta urmele de ditizonă. Soluţia de hidroxilamină purificată se aduce cu apă bidistilată la 500 ml şi se păstrează în sticlă brună.

— E.D.T.A. — sarea de sodiu, 2 g pentru 1 000 ml apă bidistilată,

— clorură stanoasă soluţie 10% în acid clorhidric concentrat,

— soluţia de spălare: 110 g NaOH se dizolvă în 100 ml apă bidistilată. Se lasă să se depună carbonatul şi din soluţia limpede se iau 8,5 ml care se trec într-un balon cotat de 500 ml. Se adaugă puţină apă bidistilată, 10 ml hidroxilamină 10% şi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată,

— soluţie etalon stoc pentru mercur: se cântăresc 0,1354 g clorură mercurică ($HgCl_2$) şi se dizolvă în câţiva ml de HNO_3 2%, într-un balon cotat de 1 000 ml, completându-se la semn cu soluţiile de HNO_3 2%,

— 1 ml din această soluţie conţine 0,100 mg Hg,

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc care se diluează de 100 ori cu acid azotic 2%. Se prepară extemporaneu,

1 ml din această soluţie conţine 0,001 mg Hg,

— apă bidistilată în prezenţa permanganatului de potasiu şi hidroxidului de sodiu.

Modul de lucru: într-un balon cu fundul plat de 1 000 ml, cu șlif se introduc 515 ml apă de analizat conservată și 2 ml $SnCl_2$. La balon se atașează un refrigerent în poziție verticală, descendent, al cărui capăt se introduce într-un flacon Erlenmyaer de 200 ml sub nivelul unui amestec de 5 ml H_2SO_4 1 : 1,10 ml soluție saturată de permanganat de potasiu și 10 ml apă bidistilată (fig. 7).

Proba se încălzește treptat la o flacără mică până la fierbere, apoi se continuă fierberea mărind flacăra, încă 10'. În acest timp se distilează cca. 100 ml. Se scoate capătul refrigerentului din lichid și se continuă distilarea. Se acoperă flaconul Erlenmayer și se lasă o oră în repaus pentru ca urmele de substanță organică să fie distruse de amestecul oxidant. Excesul de permanganat se decolorează cu o soluție de hidroxilamină 10%, adăugându-se un exces de 5 ml. Se introduc apoi 2 picături de galben de metanil 0,1% și hidroxid de amoniu cu picătura până la viraj galben. Se adaugă soluție de H_2SO_4 1 : 1 în picături, până la reapariția culorii roz carmin (pH = 1,2—1,5). Proba se răcește și se lasă în repaus acoperită 2 ore, după care se trece cantitativ într-o pâlnie de separare de 250 ml. Se adaugă 5 ml E.D.T.A. — sare de sodiu, se agită, și apoi se mai adaugă 10 ml soluție de ditizonă în toluen. Se agită pâlnia puternic timp de 30 secunde și se obține ditizonatul de mercur în stratul toluenic. Se îndepărtează faza apoasă și se spală stratul toluenic de două ori cu câte 20 ml apă bidistilată, pentru îndepărtarea urmelor de acid.

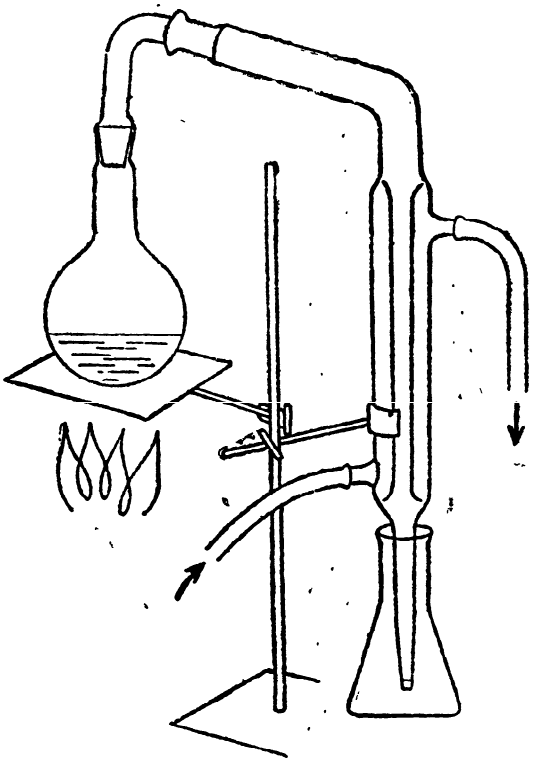


Fig. 7. Aparat pentru distilarea mercurului.

Se introduc în pâlnie peste extractul toluenic 20 ml soluție de spălare, se agită 15 secunde și după îndepărtarea fazei apoase se repetă operația. În tija pâlniei se introduce un tampon de vată hidrofilă, se filtrează direct în cuva de la spectrofotometru cu drumul optic de 1 cm și se citește extincția la lungimea de undă de 470 nm față de un martor lucrat în aceleași condiții. Valoarea extincției se raportează la curba de etalonare.

Pentru curba de etalonare se folosesc diferite concentraţii din soluţia etalon de mercur fără a fi supuse distilării:

Soluţia etalon de lucru	*ml*	*0*	*1*	*5*	*10*	*15*	*20*
Apă bidistilată	ml	100	100	100	100	100	100
Acid azotic conc.	ml	10	10	10	10	10	10
Acid sulfuric 1 : 1	ml	5	5	5	5	5	5
Permanganat de K	ml	10	10	10	10	10	10
Conc. Hg în probă	mg	0	0,001	0,005	0,01	0,015	0,020

Flacoanele Erlenmayer cu etaloanele se lasă în repaus o oră, acoperite, apoi se procedează în continuare ca pentru proba de apă. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează o curbă care foloseşte pentru interpolarea extincţiei corespunzătoare probei de apă.

Calcul: mg $Hg^{2+}/dm^3 = \frac{C}{V} \cdot 1000$

C = concentraţia în Hg a probei de apă citită pe curbă, în mg
V = volumul de apă luat în lucru.

1.8.5 8.1. DETERMINAREA RAPIDĂ A MERCURULUI DIN APĂ

Principiul metodei: acelaşi ca la metoda de mai sus.
Reactivi: — H_2SO_4 d = 1,84
— acid acetic 6 N
— cloroform
— ditizonă 0,001% în cloroform.

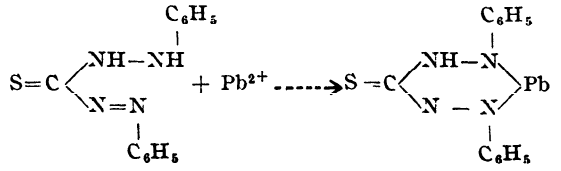
Modul de lucru: se iau 500 ml apă de analizat într-o pâlnie de separare de 1 000 ml. Se adaugă 14 ml acid sulfuric şi se amestecă. După răcire se introduc 40 ml acid acetic şi 5 ml cloroform şi se agită 1'. Se lasă să se separe straturile, iar stratul cloroformic se îndepărtează. Se adaugă peste stratul apos 10 ml ditizonă şi se agită din nou 1'. Se lasă în repaus să se separe straturile, iar ditizonatul de mercur format se filtrează printr-un filtru de vată introdus în tija pâlniei direct în cuva de la spectrofotometru. Se citeşte extincţia la 500 nm faţă de martor. Valoarea extincţiei citite se interpolează pe curba de etalonare aşa cum s-a arătat la determinarea mercurului din apă întocmită în aceleaşi condiţii ca şi proba.

1.8.5.9. DETERMINAREA PLUMBULUI DIN APĂ

Generalităţi: plumbul este prezent în apă în urma poluării cu ape reziduale industriale sau din conducte care conţin Pb. Se cunosc din trecutul nu prea îndepărtat intoxicaţiile cronice cu plumb. Astăzi acest pericol a fost aproape înlăturat dar ca şi plumbul din aer şi alimente şi plumbu

din apă se poate depozita în organism favorizând unele tulburări nervoase, cardiace sau hepatice.

Principiul metodei: plumbul formează cu ditizona (difenilcarbazona) în mediu alcalin (pH = 9) un complex colorat, de ditizonat de plumb, solubil în solvenţi organici.



Ditizona *Ditizonatul de plumb*

Reactivi: — amoniac 25% şi diluat 1 : 200

— acid azotic 1 : 100

— soluţie tampon de citrat de sodiu: într-un balon cotat de 250 ml se dizolvă 100 g acid citric în 50 ml apă bidistilată şi soluţia se alcalinizează cu amoniac în prezenţa roşului de fenol până la viraj de la galben la roz. După răcire se adaugă 2,5 g sulfit de sodiu şi 5 g cianură de potasiu, apoi se aduce la semn cu apă bidistilată. Soluţia se trece într-o pâlnie de separare pentru deplumbare şi se fac 2—3 extracţii cu câte 2 ml ditizonă pentru eliminarea eventualelor urme de plumb. Operaţiunea se repetă până ce culoarea ditizonei nu se mai schimbă. Se spală apoi soluţia cu porţiuni de câte 5 ml cloroform până la îndepărtarea completă a ditizonei. Soluţia se filtrează apoi printr-un filtru cantitativ într-o sticlă brună şi se adaugă 500 ml amoniac 25%;

— soluţia de spălare: 1 g cianură de potasiu se dizolvă în puţină apă, într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 10 ml amoniac 25% şi se completează volumul la 1 000 ml cu apă bidistilată;

— soluţia etalon stoc pentru plumb: se cântăreşte 1,598 g azotat de plumb uscat în prealabil la 105° timp de 2 ore şi apoi răcit în exicator. Se dizolvă în câţiva ml soluţie de acid azotic 1 : 1, într-un balon cotat de 1 000 ml şi apoi se completează la semn cu soluţie de acid azotic 1%;

1 ml din această soluţie conţine 1 mg Pb^{++};

— Soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 1 000 ori cu apă bidistilată;

1 ml din această soluţie conţine 0,001 mg Pb^{++},

— cloroform distilat proaspăt la 61°;

— roşu de fenol 1% în apă;

— ditizonă, soluţie cloroformică 0,02% : 0,02 g ditizonă se dizolvă în cca. 25 ml cloroform, într-un balon cotat de 100 ml şi se lasă 24 ore la întuneric. Se agită şi se filtrează dacă e cazul, apoi se introduce într-o pâlnie de separare de 100 ml peste care se adaugă 5 ml soluţie de amoniac 1 : 200 şi se agită. Ditizona trece în stratul de amoniac care se separă în altă pâlnie. Se repetă operaţiunea până ce stratul de amoniac capătă o coloraţie maronie. Extractele amoniacale unite, se acidulează cu HCl 10%

şi apoi se tratează cu porţiuni de cloroform de câte 20 ml, se agită 30 secunde şi apoi stratul cloroformic care conţine ditizona se separă în altă pâlnie de separare. Operaţiunea de tratare cu cloroform se repetă până ce stratul cloroformic rămâne incolor. Extractele cloroformice de ditizonă se spală de 2—3 ori cu apă bidistilată, apoi se filtrează într-un balon cotat de 100 ml şi se aduce la semn cu cloroform. Soluţia poate fi folosită timp de 30 zile păstrată la întuneric şi la rece;

— HCl 10%.

Modul de lucru: într-o pâlnie de separare se introduc 10 ml apă de analizat, 15 ml soluţie tampon de citrat şi 2 ml ditizonă. Se agită timp de 30 secunde, apoi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Stratul cloroformic care conţine ditizonatul de plumb (culoare roşie-violacee) se separă în altă pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 20 ml soluţie de spălare. Se mai introduc în prima pâlnie încă 2 ml ditizonă şi se repetă operaţiunea ca mai sus până ce stratul cloroformic nu-şi modifică culoarea.

Fracţiunile cloroformice unite în cea de a doua pâlnie se agită bine pentru îndepărtarea excesului de ditizonă. Stratul cloroformic care conţine ditizonatul de plumb se filtrează printr-un tampon de vată introdus în tija pâlniei într-un cilindru gradat de 10 ml. Se mai adaugă în a doua pâlnie 1 ml de cloroform care se separă tot în cilindrul gradat. Se completează volumul cu cloroform până la 10 ml, apoi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 510 nm şi cuva de 1 cm. Valoarea extincţiei se raportează la curba de etalonare şi se obţine concentraţia „C" în Pb a probei de apă.

Scara de etalonare se prepară folosind o serie de pâlnii de separare în care s-au introdus reactivi după următoarea schemă:

Conc. Pb++ din probă	*µg*	*1*	*3*	*5*	*7*	*9*	*10*
Soluţia etalon de lucru	ml	1	3	5	7	9	10
Apă bidistilată	ml	9	7	5	3	1	0
Soluţia tampon	ml	câte 15 ml					
Soluţia de ditizonă	ml	câte 2 ml					

Fiecare concentraţie din scară se prelucrează exact ca proba de apă. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează curba.

Calcul: $\text{mg } Pb^{++}/dm^3 = \frac{C}{V}$

C = concentraţia Pb în proba de apă exprimată în µg

V = volumul de apă în lucru.

1.8.5.9.1. METODA SPECTROFOTOMETRICĂ DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Principiul metodei: proba de apă este aspirată în flacără aer-acetilenă a spectrofotometrului de absorbție atomică. Conținutul de Pb se determină prin măsurarea absorbției radiației emise de o lampă cu catod cavitar de Pb, la lungimea de undă de 217, 000 nm sau la 283,31 nm (unde efectele de interferență prin împrăștierea radiației specifice sunt mai scăzute).

Aparatura: — lampa cu cavitar de plumb;
— arzător alimentar cu aer-acetilenă;
— butelie cu acetilenă;
— butelie cu compresor pentru aer comprimat;
— debitmetru pentru măsurarea debitului de gaze;
— sistem de încălzire (baie de nisip, bec infraroșu etc.)

Reactivi: — acid azotic d = 1,42 și 10% (U/V)
— plumb, soluție etalon:

a) soluția stoc: într-un balon cotat de 1000 cm³ se introduc 1000 g plumb metalic, se dizolvă în 50 cm³ acid azotic 10% și se aduce la semn cu apă bidistilată. Se mai poate prepara din azotat de plumb astfel: într-un balon cotat de 1000 cm³ se introduc 1,5980 g azotat de plumb (uscat 2 h la 105° și răcit în exicator), se dizolvă în apă bidistilată, se adaugă 10 cm³ acid azotic d = 1,42 și se aduce la semn cu apă bidistilată.

1 cm³ din această soluție conține 1 mg Pb.

Soluția se păstrează în flacoane de polietilenă.

b) Soluția de lucru: se prepară din soluția de bază diluată de 10 ori.

1 cm³ din soluția de lucru conține 100 μg Pb.

Interferențe: la determinarea plumbului interferă calciul. Interferența se elimină astfel: se determină conținutul de calciu al probei. Se prepară o soluție cu același conținut de calciu ca și proba de analizat și se determină absorbanta la lungimea de undă specifică plumbului. Valoarea obținută se scade din absorbanța obținută la determinarea plumbului.

Prepararea probelor: într-o capsulă se evaporă pe baia de apă la sec 500 cm³ probă de apă. După răcire reziduul se reia cu acid azotic 10% și se trece într-o eprubetă. Se spală capsula cu acid azotic 10% de câteva ori și se completează volumul cu acid azotic 10% până la 10 cm³.

Pregătirea aparatului pentru analiză:

Spectrometrul cu absorbție atomică se pune în funcțiune conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului:

— se reglează lungimea de undă la 247,00 nm sau la 283,31 nm și se reglează sensibilitatea și fanta monocromatorului conform caracteristicilor aparatului.

— se aliniază arzătorul în fasciculul de lumină dat de lampa de plumb pentru a se realiza un maximum 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.

Modul de lucru: — se stabilește punctul zero al aparatului aspirând apă bidistilată în flacăra aer-acetilenă.

Obs. Punctul zero al aparatului se stabilește înainte de fiecare determinare.

— Proba prelucrată ca mai sus este aspirată în flacără și se măsoară absorbanța atomilor de plumb.

— Se citește pe curba de etalonare concentrația de plumb corespunzătoare absorbantei atomice (c).

— Se aspiră în flacără proba martor și se citește pe curba de etalonare concentrația corespunzătoare absorbanței obținută la proba martor (C_1) care se scade din absorbanța probei de analizat.

Curba de etalonare:

Într-o serie de baloane cotate de 50 cm³ se introduc cantități de soluție etalon după schema de mai jos:

Soluție etalon de lucru, cm³	0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Apă bidistilată, cm³	50	49,5	49,0	47,5	45,0	40,0
Conținutul în Pb μg/cm³	0	1	2	5	10	20

După omogenizare soluțiile 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 concentrația de plumb corespunzătoare în micrograme pe cm³.

$$\text{Calculul: mg Pb/dm}^3 = \frac{(C - C_1)a}{V}$$

în care: C = concentrația de plumb din proba concentrată citită pe curba de etalonare exprimată în μg/cm³

C_1 = concentrația în Pb a probei martor

a = volumul de apă de probă obținut prin concentrare, în centimetri cubi

V = volumul probei de apă luat în lucru, în cm³

1.8.5.10. DETERMINAREA SELENIULUI DIN APĂ

Principiul metodei: compușii organici și anorganici de seleniu sunt oxidați în mediul acid cu permanganat de potasiu la ioni selenat (SeO_4^{2-}) care apoi se reduc la ioni selenit (SeO_3^{2-}). Ionii selenit formează cu 3,3 diamino-benzidina la pH 1,5 ± 0,3 un compus colorat în galben (3,4

diamino-fenil-piaz-selenolul) a cărui absorbanță se măsoară la lungimea de undă de 420 nm.

Interferențe: determinarea seleniului este interferată de prezența compușilor organici extractibili în toluen care sunt îndepărtați prin oxidare cu permanganat de potasiu în mediu acid de ionii de fier (III), Mn (VII) și Cu (II). Ionii de fier și cupru sunt îndepărtați prin adăugare de soluție de EDTA-Na_2 iar ionul de mangan este redus odată cu ionii de selenat.

Aparatură și material necesar:

— spectrofotometru cu cuve cu drumul optic de 3 cm;

— centrifugă cu eprubete de 12 sau 15 cm;

— pH-metru;

— plită electrică sau baie electrică de nisip și baie electrică de apă;

— vase conice de sticlă termorezistentă, cu gât larg cu capacitate de 2000 cm^3 și 500 cm^3;

— pâlnii de separare cu capacitate de 200 cm^3;

— capsule de sticlă sau de porțelan;

— perle de sticlă sau piatră ponce.

Reactivi:

— acid azotic d = 1,40;

— acid clorhidric d = 1,19 și 0,1 n;

— clorură de amoniu, soluție 25%;

— clorură de calciu, soluție 3%;

— 3,3 diamino-benzidina, soluție: 0,100 g 3,3 diamino-benzidina ($C_{12}H_{14}N_4$. 4 HCl . 2 H_2O) se dizolvă în 10 cm^3 apă bidistilată. Soluția se prepară în momentul utilizării;

— amoniac, soluție 25% și diluat 1 + 2;

— hidroxid de sodiu, soluție 0,1 n;

— metiloranj, soluție, 0,05%;

— permanganat de potasiu, soluție, 0,1 n;

— EDTA-Na_2, soluție: într-un pahar de laborator se introduc 10 g sarea de sodiu a EDTA, 20 g sulfat de sodiu (Na_2SO_4 . 10 H_2O) și 100 cm^3 apă bidistilată. Se adaugă în picături amoniac agitându-se până la dizolvare completă;

— sulfat de sodiu, anhidru;

— toluen;

— soluții etalon de la seleniu.

a) Soluția stoc: într-un pahar Berzelius se introduc 1,0000 g seleniu pulbere și 5 cm^3 acid azotic d = 1,4. Se încălzește paharul sub nișă până la terminarea reacției și apoi se evaporă cu precauție până la sec. Se dizolvă rezidiul în apă și se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm^3. Se completează până la semn cu apă bidistilată și se omogenizează.

1 cm^3 din această soluție conține 1 mg seleniu. Această soluție este stabilă câteva luni.

b) Într-un balon cotat de 100 cm^3 se introduce 1 cm^3 din soluția (a) și se completează la semn cu apă acidulată (5 cm^3 acid azotic d = 1,40 pentru 1 000 cm^3 apă bidistilată) ; 1 cm^3 din această soluție conține 10 μg Se.

c) Soluția etalon de lucru : într-un balon de 100 cm^3 se introduc 10 cm^3 din soluția (b) și se completează până la semn cu apă acidulată (preparată ca mai sus).

1 cm^3 din această soluție conține 1 μg Se. Soluțiile b și c se prepară în momentul utilizării.

Modul de lucru : oxidarea în selenat — într-un vas conic de 2000 cm^3 se introduc 1000 cm^3 apă de probă, 10 picături soluție de metiloranj, acid clorhidric 0,1 n până la coloratia roz portocalie și un exces de 2 cm^3 la HCl 0,1 n.

Obs. : determinarea seleniului se efectuează în ziua recoltării. Dacă nu este posibil, proba se conservă cu 1,5 cm^3 acid azotic d = 1,4 pentru 1 dm^3 apă. Proba de apă astfel conservată se poate păstra 7 zile.

Dacă proba a fost conservată se adaugă numai excesul de 2 cm^3 de HCl 0,1 n.

— Se adaugă 5 cm^3 soluție de clorură de calciu, 3 picături de permanganat de potasiu și câteva perle de sticlă sau piatră ponce și se încălzește la fierbere, adăugându-se soluție de permanganat de potasiu cât este necesar pentru a se menține coloratia roz a soluției.

Obs. : apariția unui precipitat de dioxid de mangan nu afectează determinarea seleniului.

— Se evaporă proba până la un volum de 250 cm^3 după care se trece cantitativ într-un vas conic de 500 cm^3.

— Se adaugă 5 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu și apoi se evaporă la sec pe plita electrică.

— După răcire se introduc în vasul conic 5 cm^3 de HCl d = 1,19 și 10 cm^3 soluție de clorură de amoniu și se încălzește soluția pe baia de apă fierbinte timp de 10 min.

— Se trece soluția fierbinte într-o capsulă de sticlă. Se spală vasul conic cu 5 cm^3 soluție de EDTA-sulfat de sodiu și 5 cm^3 amoniac soluție 1 + 2. Soluțiile de spălare se prind în capsula de sticlă. Se ajustează soluția la pH 1,5 cu soluția de amoniac 1 + 2.

— Se adaugă în capsula de sticlă 1 cm^3 de soluție de 3,3 diaminobenzidina, și se ține capsula pe baia de apă fierbinte timp de 5 min.

— Se răcește conținutul capsulei, se adaugă amoniac soluție 1 + 2 până la pH = 8.

— Se transvazează proba din capsula de sticlă într-un cilindru gradat de 50 cm^3 și se completează la semn cu apa cu care s-a spălat capsula. Se trece conținutul în cilindrul gradat, cantitativ, într-o pâlnie de separare de 250 cm^3. Se adugă 10 cm^3 toluen și se agită circa 30 secunde. După separarea straturilor, stratul apos se îndepărtează iar stratul toluenic se trece într-o eprubetă de centrifugă și se centrifughează timp de 1—2 min. pentru separarea toluenului de urmele de apă.

Obs.: îndepărtarea urmelor de apă se mai poate face prin filtrarea fracțiunii toluenice printr-o hârtie de filtru care conține 0,5 g sulfat de sodiu anhidru.

În paralel se efectuează o probă martor utilizând 1 000 cm^3 apă bidistilată în loc de apa de analizat.

— După 15 minute se determină absorbția probei de analizat și a probei martor la lungimea de undă de 420 nm în cuva cu drumul optic de 3 cm față de toluen ca referință.

Se scade absorbanța probei martor din absorbanța probei de analiza și se obține absorbanța netă.

Se citește pe curba de etalonare concentrația de seleniu corespunzătoare absorbanței nete.

Trasarea curbei de etalonare: într-o serie de vase conice de 500 cm^3 se introduc 0; 1; 5; 10; 15; 20 cm^3 soluție etalon C de seleniu. Se adaugă apă bidistilată în fiecare vas conic până la aprox. 250 cm^3, 10 pic. metiloranj, 2 cm^3 HCl 0,1 n, 5 cm^3 soluție de clorură de calciu, 3 pic. soluție de permanganat de potasiu, câteva perle de sticlă. Soluțiile se fierb aproximativ 5 min. și în continuare se procedează ca la proba de apă. Soluțiile de mai sus conțin 0; 1; 5; 10; 15 și 20 μg seleniu.

Cu absorbanța obținută pentru fiecare concentrație se trasează curba de etalonare după ce din absorbanța fiecărei concentrații s-a scăzut absorbanța soluției zero.

$$\text{Calcul: mg Se/dm}^3 = \frac{C}{V}$$

în care: C = concentrația de seleniu din probă, citită pe curba de etalonare, în micrograme.

V = volumul de apă luat în lucru, în cm^3.

1.8.5.11. DETERMINAREA GLOBALĂ A METALELOR GRELE

Metodă de orientare:

Principiul metodei: metalele ca Pb, Zn, Cu, Ag, Bi, Cd, Co, Hg pot reacționa cu ditizona în soluție cloroformică neselectiv, modificând colorația ditizonei.

Reactivi: — acid azotic (d = 1,41)

— soluţie amoniacală de citrat de amoniu care se prepară din 2,5 g acid citric cristalizat, 35 ml amoniac şi se completează volumul până la 200 ml cu apă bidistilată,

— soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 20%,

— soluţie de ditizonă în cloroform 5%,

— soluţie de ditizonă în cloroform 1%.

Modul de lucru: într-o pâlnie de separare se introduc 10 ml citrat de amoniu, 5 ml clorhidrat de hidroxilamină şi 5 ml ditizonă 5%. Se agită şi apoi se lasă în repaus. Se îndepărtează stratul cloroformic. Dacă stratul cloroformic a fost clorat în roşu se mai introduc în pâlnie încă 5 ml soluţie de ditizonă 5% şi se agită, iar după separarea straturilor se elimină stratul de cloroform. Se introduc în pâlnie 5 ml soluţie de ditizonă 1% şi 100 ml apă de analizat acidulată cu 0,5 ml acid azotic. Se agită 1 minut. Dacă proba de apă conţine metale grele stratul cloroformic virează de la verde a albastru sau roşu.

Pentru o identificare mai precisă, se separă stratul cloroformic într-o altă pâlnie de separare peste care se adaugă 5 ml soluţie de cianură de potasiu 10% şi se agită. Dacă coloraţia verde reapare, proba conţine cupru şi zinc. În cazul al doilea se repetă complet determinarea globală a metalelor, aşa cum s-a descris mai sus pe o nouă probă de apă. Stratul cloroformic este separat într-o altă pâlnie, peste care se adaugă 20 ml HCl soluţie 5% şi se agită. Dacă coloraţia albastru-roz persistă proba conţine cupru, iar dacă coloraţia verde reapare proba de apă conţine zinc.

Obs.: în cazul unei reacţii pozitive se va trece la dozarea exactă a elementelor respective după tehnica indicată.

1.8.5.12. DETERMINAREA NITRAŢILOR DIN APĂ

Generalităţi: nitraţii din apă provin din sol, dar mai ales în urma mineralizării substanţelor organice poluante de natură proteică sau din fertilizatori şi pesticide ce conţin azot. Ei pot avea o acţiune directă asupra organismului prin blocarea hemoglobinei cu formarea de methemoglobină dar şi una indirectă prin scăderea rezistenţei generale a organismului şi favorizarea infecţiilor, a unor afecţiuni respiratorii şi digestive. În fine, nitraţii pot constitui un factor de dezvoltare a algelor sau altor vegetale acvatice.

Principiul metodei: nitraţii au proprietatea de a reacţiona cu acidul fenol disulfonic formând nitroderivaţi de culoare galbenă a căror intensitate este proporţională cu concentraţia nitraţilor.

Interferențe: metoda este interferată de ionul clor în concentrație de peste 200 mg/dm³ care se poate îndepărta prin tratare cu o soluție de sulfat de argint și apoi filtrată. Se spală precipitatul cu câțiva ml de apă bidstilată, apoi filtratul se evaporă pe baia de apă până la volumul inițial. Este indicat să rămână un mic exces de cloruri și nu de sulfat de argint.

Reactivi: — acid fenol disulfonic se prepară din 12 g fenol cristalizat de culoare albă care se dizolvă în 144 g H_2SO_4 d = 1,84 încălzit în prealabil la fierbere pentru îndepărtarea urmelor de acid azotic,

— *amoniac* soluție 25%,

— *soluție etalon pentru azotați:* se cântăresc 0,1631 g azotat de potasiu uscat peste noapte la etuvă la 105°C, se trece cantitativ într-o capsulă de sticlă sau porțelan și se evaporă pe baia de apă la sec. După răcire se introduce 1 ml acid fenol disulfonic, se umezește întreaga suprafață a reziduului și se lasă în repaus 15' să reacționeze. Se introduc aproximativ 10 ml apă bidistilată și apoi amoniac cu picătura până apare culoarea galben-oranj, persistentă și nu se mai intensifică. Se trece conținutul cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată,

1 ml din această soluție conține 1,0 mg NO_3^-,

— soluția etalon de lucru se prepară prin diluarea soluției stoc pentru a obține o concentrație de 0,1 mg NO_3/ml,

— sulfat de aluminiu 5%.

Modul de lucru: — determinarea nitraților se face în ziua recoltăriii probei pentru a evita modificarea concentrației. Dacă apele sunt tulburi sau colorate se tratează cu 2 ml soluție de sulfat de aluminiu pentru 50 ml apă de analizat, se lasă să se limpezească și din lichidul supernatant se iau 10 ml sau din apa ca atare care se introduc într-o capsulă de sticlă sau porțelan și se evaporă la sec pe baia de apă. După răcire se introduce în capsulă 1 ml acid fenol disulfonic, se umezește întreaga suprafață a reziduului și se lasă în repaus 15'. Se adaugă 2 ml apă bidistilată și amoniacul cu picătura până ce culoarea galbenă formată nu se mai intensifică (mediul alcalin). Se trece conținutul capsulei cantitativ într-un cilindru gradat și se completează volumul pînă la 10 ml cu apă bidistilată.

Intensitatea coloratiei se citește la spectrofotometru la lungimea de undă de 410 nm, folosind cuva de 1 cm drum optic. Valoarea extincției se citește pe curba de etalonare și se obține concentrația în mg NO_3^-/dm³.

Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Soluția etalon de lucru	*ml*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*1,0*	*1,4*	*1,8*	*2,4*	*3,0*	*4,0*
Apă bidistilată	ml	19,9	19,8	19,6	19,0	18,6	18,2	17,6	17,0	16,0
Conc. în NO_3^-/dm³	mg	0,5	1	2	5	7	9	12	15	20

Extincţiile se citesc la spectrofotometru în aceleaşi condiţii ca şi proba de apă. Se trasează curba şi se face factorul de pantă făcând raportul dintre concentraţie supra extincţie $\left(f = \frac{C}{E}\right)$

f = factorul de pantă
C = concentraţia din etalon
E = extincţia corespunzătoare etalonului respectiv.

Se face media aritmetică pentru valorile lui „f" corespunzătoare tuturor etaloanelor şi cu această medie se amplifică valoarea extincţiei obţinută pentru proba de analizat şi obţinem mg NO_3^-/dm³.

Observaţii: dacă probele de apă conţin nitraţi peste 20 mg/dm³ se ia o cantitate mai mică de apă în lucru şi se diluează.

1.8.6. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR CHIMICE INDEZIRABILE

Substanţele chimice indezirabile care formează o grupă aparte sunt formate fie din elemente care intră în compoziţia normală a apei (fier, mangan), fie provenite prin poluarea apei (zinc, cupru), sau cu origine dublă (aluminiu).

Aceste substanţe în concentraţie crescută produc modificări ale proprietăţilor fizice şi organoleptice ale apei, făcând-o improprie consumului. Astfel, pot produce gust particular, culoare, turbiditate etc. care limitează folosinţa în diferite scopuri atât ca apă potabilă, cât şi pentru nevoi gospodăreşti, industriale, agrozootehnice etc.

Unele din aceste substanţe pot exercita şi efecte toxice în concentraţii mai mari, dar la aceste concentraţii calităţile apei sunt atât de modificate încât apa de obicei nu mai este folosită şi efectul toxic este evitat. De altfel, însăşi normarea concentraţiei maxime admise în apă se bazează pe efecte asupra calităţii apei, fapt pentru care ele formează această grupă separată de substanţele chimice, potenţial toxice sau cele care fac parte din compoziţia normală a apei.

1.8.6.1. DETERMINAREA ALUMINIULUI DIN APĂ

Generalităţi: aluminiul este un component natural al apei sau poate fi prezent în apele supuse tratamentului de purificare. Aluminiul are o mare afinitate pentru fluor, combinându-se cu acesta chiar din smalţul dinţilor.

1.8.6.1.1. METODA I

Principiul metodei: aluminiul formează cu sarea de amoniu a acidului tricarboxilic un lac colorat în roşu care se poate colorimetra.

Interferenţe: reacţia este interferată de fluor în concentraţii de 0,5 mg/dm³ şi de fosfaţi.

Reactivi: — acetat de amoniu, soluţie tampon: 76,2 acetat de amoniu se dizolvă în 217 ml apă bidistilată şi se adaugă 3 ml acid acetic glacial,

— aluminon soluție 0,1% se prepară din 0,1 g sarea de amoniu a acidului tricarboxilic (aluminon) și 0,25 ml hidroxid de amoniu, se introduc într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată,

— soluția etalon, stoc de aluminiu: se cântăresc 1,759 g sulfat de aluminiu și potasiu [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] și se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml, se aduce la semn cu apă bidistilată,

1 ml din această soluție conține 1 mg Al;

— soluția etalon de lucru se prepară prin diluarea a 1 ml din soluția stoc la 200 ml apă bidistilată. Diluarea se face numai în momentul folosirii,

1 ml din această soluție conține 5 μg Al.

Modul de lucru: se iau 50 ml apă de analizat într-un tub colorimetric și se adaugă 2 ml acetat de amoniu, soluție tampon și 2 ml soluție de aluminon. Se agită după fiecare adăugare de reactiv și se lasă în repaus 15 minute. Extincția se citește la spectrofotometru la lungimea de undă de 525 nm și cuva de 1 cm. Valoarea extincției se interpolează pe curba de etalonare întocmită după schema de mai jos:

Soluție etalon de lucru	*ml*	*0*	*1*	*2*	*4*	*6*	*8*	*10*
Apă bidistilată	ml	50	49	48	46	44	42	40
Sol. tampon acetat	ml	2	2	2	2	2	2	2
Sol. aluminon	ml	2	2	2	2	2	2	2
conc. Al/dm³ apă	mg	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

După 15' se citește extincția fiecărei concentrații la spectrofotometru în condițiile indicate pentru proba de apă. Se trasează o curbă.

1.8.6.1.2. METODA II

Principiul metodei: ionii de aluminiu la pH în jur de 4 formează cu aluminona o coloratie roșie colorimetrabilă.

Interferențe: fierul, fosfatul, cromul și titanul pot interfera reacția dar interferența este eliminată cu acid tioglicolic. De asemenea, clorul rezidual este îndepărtat cu tiosulfat de sodiu.

Reacttvi: — soluția etalon stoc de aluminiu: 8,792 g sulfat de aluminiu și potasiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ care se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml în câțiva ml de apă bidistilată, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,5 mg Al;

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori.

1 ml din această soluție conține 0,005 mg Al;

— soluție de paranitrofenol 1%;

— HCl soluție 1 N (se prepară din 83 ml HCl d = 1,19) pentru 1 000 ml apă bidistilată.

— Hidroxid de amoniu 3 N (se diluează 200 ml hidroxid de amoniu 25% până la 1 000 ml cu apă bidistilată),

— acid citric 10%,

— acid tioglicolic 1%, 1 ml acid tioglicolic se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată,

— soluția de aluminon tamponată: 133 g acetat de amoniu se dizolvă în 100 ml apă bidistilată; 127 ml HCl conc. dizolvați în 100 ml apă bidistilată; 0,9 g aluminon dizolvați în 100 ml apă bidistilată. Toate trei soluțiile se unesc într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se lasă în repaus peste noapte, apoi se filtrează prin vată de sticlă. pH-ul soluției trebuie să fie de 3,8—4,0. Soluția este stabilă 6 luni.

Modul de lucru: se iau 50 ml apă de analizat sau o alicotă care se diluează până la 50 ml cu apă bidistilată, într-un flacon Erlenmayer. Se adaugă o picătură de paranitrofenol și dacă proba de apă capătă culoarea galbenă, se adaugă HCl N, cu picătura până ce culoarea galbenă dispare. În caz când nu se obține nici o colorație se adaugă hidroxid de amoniu N până se obține colorația galbenă care apoi se decolorează cu HCl N. Paralel se face și un blanc unde se folosește apă bidistilată.

Atât în blanc cât și în probă se adaugă câte 2 ml acid tioglicolic, se agită, apoi se introduc 10 ml soluție de aluminon tamponată. Probele se introduc în baie și se fierb 15'. Se răcesc pe gheață, apoi se trece conținutul cantitativ într-un tub colorimetric de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 525 nm și cuva de 1 cm. Valoarea extincției probei se raportează la curba de etalonare întocmită după schema de mai jos:

Soluție etalon de lucru	*ml*	*0*	*1*	*2*	*4*	*8*	*12*	*16*	*20*
Apă bidistilată	ml	50	49	48	46	42	38	34	30
Paranitrofenol	o picătură								
HCl 1 N	cu picătura până la decolorare								
Acid tioglicolic	ml	10	10	10	10	10	10	10	10
conc. Al/dm³ apă	mg	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0

Tuburile se introduc în baia de apă și se fierb 15'. Se răcesc apoi brusc la gheață, se completează volumul până la 100 ml cu apă bidistilată și se citesc extincțiile în aceleași condiții ca și proba de apă. Se trasează curba.

Obs.: metoda poate fi interferată de ionii de fluor în concentrație de 0,5 mg/dm³ care pot fi îndepărtați astfel: se iau 50 ml apă de analizat într-o capsulă de platină și se evaporă la sec pe baia de apă. Se reia reziduul cu 5 ml H_2SO_4 conc. și se evaporă din nou. Se adaugă 0,5 g Na_2CO_3 și se topește pe flacără. După răcire se reia cu 10 ml apă bidistilată fierbinte.

Se adaugă 5 ml HCl conc. şi se încălzeşte câteva minute. Se adaugă 10 ml apă bidistilată şi se fierbe din nou câteva minute. După răcire se trece conţinutul cantitativ într-un flacon Erlenmayer şi se procedează în continuare aşa cum s-a descris mai sus.

1.8.6.2. DETERMINAREA CUPRULUI DIN APĂ

Generalităţi: cuprul se găseşte în apă provenind din poluare sau din tratarea apelor contra algelor cu săruri de cupru. Deşi cunoscut ca toxic, cuprul nu a produs decât rareori intoxicaţii pe calea apei, deoarece modifică calităţile acesteia (gust, culoare, turbiditate) la concentraţii mult sub limita toxică. Unii cercetători îi atribuie însă un rol în producerea unor afecţiuni cardio-vasculare.

1.8.6.2.1. METODA COLORIMETRICĂ CU DIBENZILDITIOCARBAMAT DE ZINC

Principiul metodei: cuprul formează cu dibenzilditiocarbamatul de zinc un complex colorat care se poate colorimetra.

Reactivi:
- — acid sulfuric 50% în volume
- — tetraclorura de carbon
- — dibenzilditiocarbamatul de zinc soluţie 0,05% în tetraclorură de carbon (se păstrează la rece)
- — soluţia etalon, aceeaşi întrebuinţată la metoda de determinare a cuprului cu cupral.

Modul de lucru: într-o pâlnie de separare se introduc 50 ml apă de analizat sau o alicotă diluată până la 50 ml cu apă bidistilată. Se adaugă 5 ml H_2SO_4 50% şi 10 ml dibenzilditiocarbamat de zinc. Se agită pâlnia 1 minut apoi se lasă în repaus pentru a se separa straturile. După ce se aruncă primii 1—2 ml, se separă extractul de tetraclorură de carbon direct într-o cuvă de 1 cm şi se citeşte la spectrofotometru extincţia la lungimea de undă de 430 nm, faţă de tetraclorură de carbon ca martor.

Valoarea extincţiei probei de apă se citeşte pe curba de etalonare care se prepară astfel:

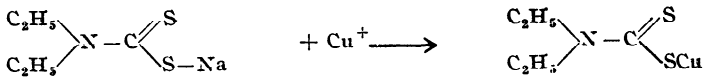
Soluţia etalon de lucru	*ml*	*0*	*1*	*2*	*4*	*6*	*8*	*10*
Apă bidistilată	ml	50	49	48	46	44	42	40
Acid sulfuric 50%	ml	5	5	5	5	5	5	5
Concentr. Cu/dm³	mg	0	0,04	0,08	0,16	0,24	0,32	0,4

Fiecare concentraţie este introdusă într-o pâlnie de separare şi se procedează ca pentru proba de apă. Cu valorile extincţiilor se trasează o curbă pe care se interpolează valoarea extincţiei obţinută pentru proba de apă şi obţinem mg Cu/dm³.

Metoda cu dibenzilditiocarbamat de zinc este mai specifică şi mai rapidă decât metoda cu cupral.

1.8.6.2.2. METODA COLORIMETRICĂ CU DIETILDITIOCARBAMAT DE SODIU
(cupral)

Principiul metodei: cuprul formează un compus chelat colorat în galben cu dietilditiocarbamatul de sodiu care se colorimetrează.



Interferențe: substanțele interferente sunt îndepărtate prin complexare cu amestecul citrat de amoniu — E.D.T.A.

Reactivi: — citrat de amoniu E.D.T.A.: 20 g citrat de amoniu și 5 g E.D.T.A. (sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic) se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată;

— albastru de timol: 0,1 g albastru de timol se dizolvă în 2,15 ml NaOH 0,1 N într-un balon cotat de 100 ml, apoi se aduce la semn cu apă bidistilată;

— amoniac, soluție 12% se prepară din amoniac 25% diluat 1 : 1 cu apă;

— cloroform sau tetraclorură de carbon;

— dietilditiocarbamat de sodiu (cupral): 0,2 cupral se dizolvă în aproximativ 20 ml apă bidistilată (dacă soluția nu este perfect clară se filtrează) apoi se completează volumul până la 100 ml cu apă bidistilată. Se prepară extemporaneu;

— soluția etalon stoc: 0,393 g sulfat de cupru ($SO_4Cu \cdot 5H_2O$) se dizolvă în câțiva ml de H_2SO_4 2 N, într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se aduce la semn cu acid sulfuric 2 N.

Soluția etalon se mai poate prepara din 0,1 g cupru metalic care se trece într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 3 ml apă bidistilată și 3 ml HNO_3 conc. și se acoperă imediat cu o sticlă de ceas. După ce reacția s-a încetinit, se încălzește paharul cu grijă până la dizolvarea completă a cuprului și îndepărtarea urmelor de oxizi de azot. După răcire se trece cantitativ într-un balon cotat de 500 ml și se aduce apoi la semn cu apă bidistilată;

1 ml din soluția stoc conține 0,2 mg Cu;

— soluția etalon de cupru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori cu apă bidistilată;

1 ml din această soluție conține 0,002 mg Cu.

Modul de lucru: 100 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare de 200 ml. Se adaugă 10 ml soluție citrat — E.D.T.A. și 2 picături de albastru de timol. Se neutralizează cu amoniac până se obține o colorație verde-albăstruie (pH aprox. = 7).

Se adaugă 1 ml soluție de cupral și 5 ml tetraclorură de carbon sau cloroform, se agită timp de 2 minute, și se lasă în repaus pentru separarea celor două straturi. Se separă stratul cloroformic într-un cilindru gra-

dat filtrându-se printr-un tampon de vată introdus în tija pâlniei de separare, pentru reținerea eventualelor picături de apă. Se repetă operațiunea folosind 4 ml de cloroform și se filtrează stratul cloroformic în același cilindru. Se completează volumul cu [illegible] la 10 ml. Soluția cloroformică de dietilditiocarbamat de cupru se colorimetrează la un spectrofotometru la lungimea de undă de 470 nm folosind cuva de 1 cm. Citirile se fac față de martor care se prepară în aceleași condiții ca și proba, folosind apă bidistilată. Valoarea extincției probei se raportează la curba de etalonare care se întocmește folosind soluția etalon de lucru, după cum urmează:

Soluția etalon de lucru	*ml*	*0*	*1*	*2*	*4*	*6*	*8*	*10*
Apă bidistilată	ml	100	99	98	96	94	92	90
Conc. în Cu/dm³	mg	0	0,02	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2

Fiecare concentrație se introduce într-o pâlnie de separare de 200 ml și se procedează în continuare ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor se trasează curba de etalonare.

Obs.: toate vasele cu care se lucrează trebuie clătite cu acid azotic 4% și apoi cu apă bidistilată.

1.8.6.3. DETERMINAREA FIERULUI DIN APĂ

Generalități: fierul se găsește în apă sub formă feroasă, solubil ca bicarbonați [$Fe(CO_3H)_2$] și mai puțin ca sulfați, fosfați sau silicați. De asemenea, fierul se găsește sub formă de săruri ferice solubile și săruri ferice insolubile (hidroxidul feric), precum și sub formă coloidală complexat cu substanțe organice. Fierul din apă favorizează dezvoltarea ferobacteriilor care obstruează conductele. De asemenea, în exces, imprimă apei un gust metalic, o culoare roșietică, pătează rufele, se depune pe conducte, pe vasele de bucătărie etc.

1.8.6.3.1. METODA COLORIMETRICĂ CU TIOCIANAT DE AMONIU

Principiul metodei: fierul trivalent reacționează cu sulfocianura de amoniu și formează un complex colorat.

$$_3(NH)_4SCN + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3 + {}_3NH^+_4$$

Recoltarea: se recomandă clătirea vaselor de recoltare cu acid clorhidric și apoi cu apă bidistilată.

Dacă se recoltează pentru fierul total este recomandat să se adauge câțiva ml de HCl conc. Recoltarea se face cu grijă ca proba de apă să nu se aereze, iar determinarea se face în prima zi când se recoltează apă.

Reactivi: — apă oxigenată 3%,
— acid clorhidric 25%.
— tiocianat de amoniu 40%,
— soluție etalon stoc de fier: 0,8635 g $[Fe(SO_4)_2(NH_4)12H_2O]$ alaun de fier și amoniu se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml. Se adaugă 1 ml HCl și se aduce la un semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,1 mg Fe,

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 10 ori,

1 ml din această soluție conține 0,010 mg Fe,

— acetat de etil.

Modul de lucru: 50 ml apă de analizat se introduc într-un tub colorimetric peste care se adaugă 1 ml HCl și 0,5 ml apă oxigenată, se agită bine. Se introduc 2 ml soluție de tiocianat de amoniu și 10 ml acetat de etil și se agită din nou. Complexul colorat se extrage în stratul de acetat de etil. Se lasă în repaus 30' și apoi se compară culoarea cu o scară etalon preparată după schema:

Concentrația în Fe^{3+} – /dm³	*mg*	*0*	*0,05*	*0,10*	*0,15*	*0,20*	*0,25*	*0,30*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5
Apă bidistilată	ml	50	49,75	49,50	49,25	49,0	48,75	48,5
Acid clorhidric 25%	ml	câte 1 ml						
Apă oxigenată 3%	ml	câte 0,5 ml						
Tiocianat de amoniu	ml	câte 2,0 ml						
Acetat de etil	ml	câte 10 ml						

După fiecare adăugare de reactiv se agită. Se lasă în repaus 30' și apoi se compară vizual cu proba.

1.8.6.3.2. METODA CU ORTOFENANTROLINĂ

Principiul metodei: fierul bivalent reacționează cu ortofenantrolina cu care dă o coloratie roșie a cărei intensitate este proporțională cu concentrația fierului.

Reactivi: — acid clorhidric (d = 1,19);
— acetat de amoniu, soluție 10%; 100 g acetat de amoniu se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml, în circa 100 ml apă bidistilată. Se adaugă 200 ml acid acetic glacial și volumul se completează la semn cu apă bidistilată;
— amoniac 25% și diluat 1 : 1;
— clorhidrat de hidroxilamină 10%;

— ortofenantrolină hidroclorică 0,1%. Când soluția capătă o colorație roz nu se mai folosește;
— soluția etalon stoc: se cântăresc 0,1404 g sare Mohr [$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$] care se dizolvă în cca. 10 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 3 ml H_2SO_4 conc. și se completează la semn cu apă bidistilată.
1 ml din această soluție conține 0,2 mg Fe.

Soluția stoc se mai poate prepara din 0,2 g sârmă de fier electrolitic, care se dizolvă în 20 ml H_2SO_4 (1 : 5) într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se completează volumul la semn cu apă bidistilată;

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 20 ori.
1 ml din soluția de lucru conține 0,010 mg Fe.

1.8.6 3 3 METODA PENTRU FIERUL TOTAL

Principiul metodei: fierul trivalent în suspensie și coloidal este redus la fier bivalent și solubilizat.

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmayer se introduc 100 ml apă de analizat peste care se adaugă 2 ml HCl conc., 1 ml clorhidrat de hidroxilamină, se fierbe pe sită până ce volumul scade la aproximativ 20 ml. Se răcește la temperatura camerei, apoi se trece într-un balon cotat de 50 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată. Se transvazează apoi într-un tub colorimetric de 100 ml și se adaugă 10 ml soluție acetat de amoniu, 2 ml ortofenantrolină și apoi amoniac conc. și diluat până se obține pH-ul 4.

Se lasă 15' să se dezvolte culoarea și se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 510 nm în cuva de 1 cm drum optic față de o probă martor preparată în același fel, folosind apă bidistilată.

Valoarea extincției se citește pe curba de etalonare preparată după schema de mai jos:

Conc. în Fe/dm³	*mg*	*0*	*0,05*	*0,10*	*0,20*	*0,30*	*0,40*	*0,5*	*1,0*	*1,5*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	5,0	7,5
Apă bidistilată	ml	50	49,75	49,5	49,0	48,5	48,0	47,5	45,0	42,5
Hidroxilamină	ml	câte 1 ml								
Tampon acetat	ml	câte 10 ml								
Orto fenantrolina	ml	câte 2 ml								
Amoniac diluat		cu picătura până la pH = 4								

După 15' se citește extincția în aceleași condiții ca și proba și se trasează curba.

Obs.: Dacă extincțiile sunt prea mici, compararea probei se face vizual cu scara.

1.8.6.3.4. METODA PENTRU FIER DIZOLVAT

Principiul metodei: proba de apă se lasă să decanteze sau se filtrează, aruncând primii 25 ml.

Modul de lucru: se iau 100 ml din filtrat, se introduc într-un flacon Erlenmayer și se procedează în continuare ca la metoda pentru fier total.

1.8.6 3.5. METODA PENTRU FIERUL ÎN SUSPENSIE

Principiul metodei: fierul în suspensie se determină prin calcul:

Calcul: mg $Fe/dm^3 = (a - b)$

a = mg Fe total/dm^3

b = mg Fe dizolvat/dm^3

1.8 6.3.6. METODA PENTRU FIERUL BIVALENT

Principiul metodei: apa se recoltează în flacoane separate și se acidulează cu HCl pentru a împiedica oxidarea fierului feros.

Modul de lucru: La recoltare se adaugă pentru 100 ml apă de probă 4 ml HCl conc. Se introduc 50 ml într-un tub colorimetric, se adaugă 10 ml acetat de amoniu soluție tampon și 2 ml ortofenantrolină și se ajustează pH-ul la 4 cu amoniac diluat. După 15' de repaus se citește extincția, la spectrofotometru în aceleași condiții ca și pentru fierul total. Valoarea extincției se citește pe curba întocmită mai sus.

1.8.6.4. DETERMINAREA MANGANULUI DIN APĂ

Generalități: manganul în apă se găsește în general în cantitate mică și adesea însoțește fierul. Se găsește sub formă solubilă, în suspensie și complexat. Este implicat în modificarea gustului și aspectului apei; în prezența substanțelor organice constituie un mediu prielnic pentru dezvoltarea bacteriilor.

Principiul metodei: ionii manganoși și manganici sunt oxidați la permanganat în prezența unui oxidant, în mediu acid și a ionilor de argint drept catalizator.

$$2Mn^{++} + {}_5S_2O_8^{--} + {}_8H_2O \rightarrow {}_2MnO_4^{-} + {}_{10}SO_4^{--} + 16H^{+}$$

Interferențe: reacția este specifică pentru ionul mangan dar este interferată de cloruri și substanțe organice care sunt eliminate în timpul procesului de determinare.

Reactivi:
- acid azotic concentrat
- acid azotic 2% în volume
- azotat de argint, soluție 3%
- persulfat de amoniu, soluție 20% proaspăt preparată

— etalon stoc pentru mangan: 3,16 g permanganat de potasiu se dizolvă în câţiva ml de apă, într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată (titrul se verifică cu o soluţie de acid oxalic de aceeaşi normalitate, în mediu acid).
1 ml din această soluţie conţine 1 mg Mn
— soluţia etalon de lucru se prepară la nevoie din soluţia stoc diluată de 100 ori.
1 ml din această soluţie conţine 0,01 mg Mn.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat şi se introduc într-o capsulă de sticlă sau porţelan. Se acidulează cu 1 ml acid azotic conc. şi se evaporă la sec pe baia de apă. Se tratează reziduul de 4—5 ori cu câte 1 ml acid azotic concentrat şi se evaporă pentru îndepărtarea clorurilor. Dacă clorurile sunt în cantitate prea mare (peste 50 mg/dm^3) este preferabil să se îndepărteze prin precipitare cu azotat de argint şi apoi filtrate. Din filtrat se iau 100 ml şi se evaporă ca mai sus, iar tratarea cu acid azotic se va reduce la 3—4 ori. Reziduul, după îndepărtarea completă a clorurilor se dizolvă în 10 ml acid azotic 2% şi se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră spălat în prealabil cu acid azotic 2% fierbinte. Filtratul se prinde într-o eprubetă gradată de 20 ml. După filtrare, hârtia de filtru se spală cu încă 5 ml acid azotic 2% în porţiuni mici. În filtrat se adaugă 3 ml persulfat de amoniu 20% şi 0,5 ml azotat de argint şi apoi eprubeta se introduce într-o baie de apă la 80°C timp de 5' (o fierbere prea îndelungată scade intensitatea coloraţiei).

Se răceşte eprubeta sub jet de apă (o răcire prea lentă de asemenea poate scădea intensitatea culorii) şi se aduce volumul până la 20 ml cu apă bidistilată. Intensitatea coloraţiei se citeşte la spectrofotometru la lungimea de undă de 530 nm şi cuva de 1 cm.

Valoarea extincţiei se interpolează pe scara de etalonare şi se obţine concentraţia în mangan a probei de apă în mg/dm^3.

Scara de etalonare se stabileşte astfel:

Conc. Mn/dm^3	*mg*	0,05	*0,10*	*0,15*	*0,20*	*0,25*	*0,30*	*0,45*	*0,50*	*0,70*	*0,90*	*1,0*
Soluţia etalon de lucru	ml	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	7,0	9,0	10
Apă bidistilată	ml	19,5	19	18,5	18	17,5	17	16	15	13	11	10

Extincţiile pentru fiecare concentraţie se citesc în aceleaşi condiţii ca şi proba de apă. Se trasează curba.

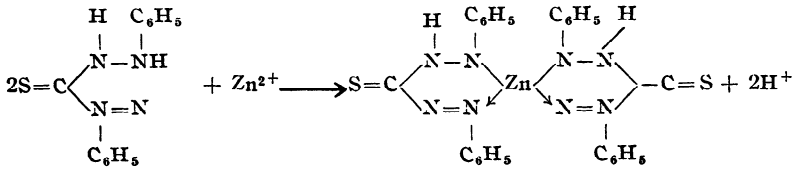
Obs: determinarea manganului se face în ziua recoltării deoarece există tendinţa de a se oxida rapid şi de a trece sub formă insolubilă depunându-se pe recipient. Dacă nu este posibil, proba se va conserva adăugând 1 ml HNO_3 conc. pentru 200 ml apă.

1.8.6.5. DETERMINAREA ZINCULUI DIN APĂ

Generalități: zincul provine în apă numai din poluare și imprimă apei un gust dezagreabil. Ca și cuprul, deși este toxic, nu produce intoxicații datorită în primul rând acțiunii sale emetizante și gustului său astringent. Lipsa sa din apă este considerată ca un factor favorabil acțiunii nocive a cadmiului, raportul cadmiu/zinc jucând, se pare, un rol important în inducerea tensiunii arteriale.

1.8.6 5.1. METODA I

Principiul metodei: zincul reacționează cu ditizona în mediu acid și formează un complex colorat, ditizonatul de zinc ce se extrage cu solvenții și se colorimetrează.



Interferențe: reacția este interferată de substanțele organice care se pot îndepărta astfel: 50 ml apă de analizat se introduc într-o capsulă de platină și se evaporă la un volum mic (aproximativ 10 ml). După ce s-a răcit se adaugă 1 ml H_2SO_4 conc., 5 ml HNO_3 conc. și 2 ml apă oxigenată, se acoperă cu o sticlă de ceas și se fierbe pe baia de apă timp de o oră. Se mai reia de 2 ori cu câte 1 ml apă oxigenată și se continuă fierberea pe baia de nisip până la dispariția vaporilor de anhidridă sulfurică. Reziduul trebuie să fie alb. În caz contrar se introduc în capsulă 10 ml apă bidistilată și se repetă operațiunea prin tratarea cu acizi și apă oxigenată până ce reziduul devine complet alb. După răcire, reziduul se trece cantitativ, cu apă fierbinte acidulată cu câteva picături de HCl, într-un balon cotat de 50 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

Reactivi:
- acid sulfuric conc. (d = 1,84),
- acid azotic (d = 1,40),
- apă oxigenată,
- acid clorhidric (d = 1,19),
- amoniac 25%,
- roșu de metil: 0,1 g roșu de metil se dizolvă în 7,4 ml NaOH 0,05 N într-un balon cotat de 100 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată,
- citrat de sodiu: 10 g citrat de sodiu se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Soluția de citrat se transvazează într-o pâlnie de separare peste care se adaugă 10 ml ditizonă și se agită bine pentru îndepărtarea urmelor de zinc. Se lasă să se separe straturile, îndepărtându-se stratul de ditizonă. Se repetă operațiunea până ce culoarea ditizonei rămâne neschimbată.

Soluția de citrat se spală de 2—3 ori cu câte 5 ml tetraclorură de carbon și apoi se filtrează.

— cianura de potasiu 5%,

— acid acetic glacial,

— tetraclorură de carbon lipsită de zinc,

— bis (2-hidroxietil)-ditiocarbamat se prepară din: 4 g dietanolamină și 1 ml sulfură de carbon care se dizolvă în 40 ml alcool etilic. Reactivul se prepară la nevoie,

— ditizona 0,02% în tetraclorură de carbon: se cântăresc 0,05 g ditizonă, se dizolvă în câțiva ml de tetraclorură de carbon, într-un balon cotat de 250 ml și se completează la semn cu tetraclorură de carbon.

Purificarea ditizonei: ditizona de mai sus se introduce într-o pâlnie de separare de 500 ml peste care se adaugă 100 ml apă bidistilată și 6 ml amoniac 25% și se agită bine. Ditizona trece în stratul apos și se îndepărtează stratul de tetraclorură de carbon. Se adaugă în pâlnie 10 ml tetraclorură de carbon și se agită. Stratul de solvent organic se aruncă. Se repetă spălarea cu tetraclorura de carbon până ce stratul de solvent organic rămâne incolor. Conținutul pâlniei se acidulează cu HCl conc. la pH 1—2, apoi se adaugă în pâlnie 50 ml tetraclorură de carbon și se agită puternic pentru ca ditizona să treacă din nou în tetraclorură de carbon. Stratul de ditizonă se separă în altă pâlnie. Se mai repetă operațiunea încă de 2 ori, unind fracțiunile de tetraclorură de carbon în aceeași pâlnie cu ditizona. Se spală apoi ditizona de 2—3 ori cu apă bidistilată în porțiuni de 50 ml și apoi stratul de ditizonă este trecut într-un balon cotat de 250 ml și se completează la semn cu tetraclorura de carbon. Se păstrează la rece maximum o săptămână;

— sulfura de sodiu, soluție stoc: 3 g ($Na_2S.9H_2O$) sulfură de sodiu se dizolvă în 100 ml apă bidistilată;

— soluția de lucru: 4 ml soluție stoc se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată. Se prepară extemporaneu;

— soluția etalon stoc pentru zinc: 0,1 g zinc pulbere se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml cu aproximativ 2—3 ml HCl 1 : 1. Se agită până la dizolvarea completă apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

Etalonul se mai poate prepara din 0,4399 g sulfat de zinc ($SO_4Zn.7H_2O$) care se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,1 mg Zn.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 ori.

1 ml din această soluție conține 0,002 mg Zn.

Modul de lucru: proba de apă după îndepărtarea interferențelor se introduce într-o pâlnie de separare de 100 ml, se adaugă 2 picături de roșu de metil și 2 ml citrat de sodiu. Dacă culoarea probei nu devine galbenă, se adaugă amoniac cu picătura până se obține culoarea galbenă. Se introduce în pâlnie 1 ml cianură de potasiu și acid acetic cu picătura până ce

indicatorul virează în roz-portocaliu. Se adaugă 5 ml tetraclorură de carbon, se agită bine şi se elimină stratul de solvent care a extras indicatorul. Se adaugă 1 ml bis(2-hidroxietil)-ditiocarbamat şi se agită. Se introduc 10 ml ditizonă şi se agită pâlnia 1 minut. Stratul de tetraclorură de carbon se separă în altă pâlnie de separare. Din prima pâlnie, se mai fac extracţii succesive cu câte 5 ml ditizonă până ce culoarea ditizonei rămâne neschimbată. Fracţiunile sunt prinse în pâlnia a doua în care se adaugă 5 ml sulfură de sodiu soluţie de lucru, se agită şi apoi se lasă să se separe straturile. Se repetă spălarea cu sulfura de sodiu până ce s-a îndepărtat complet excesul de ditizonă care se observă când stratul apos este incolor sau galben pai. Ditizonatul de zinc este prins într-o eprubetă gradată de 10 ml care se completează la semn cu tetraclorură de carbon. Extincţia probei se citeşte la spectrofotometru la lungimea de undă de 535 nm şi cuva de 1 cm, se raportează apoi la curba de etalonare şi se obţine concentraţia „C" a probei de apă în μg Zn.

Pentru construirea curbei de etalonare se procedează astfel:

Concentraţia Zn în proba de apă	μg	*2*	*6*	*10*	*15*	*20*	*25*	*30*
Soluţia etalon de lucru	ml	1	3	5	7,5	10	12,5	15
Apă bidistilată	ml	49	47	45	42,7	40	37,5	35

Fiecare concentraţie din scară se prelucrează exact ca şi proba şi cu valorile extincţiilor se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg $Zn^{++}/dm^3 = \frac{C}{V}$

C = concentraţii în μg Zn a apei de probă luată în lucru,

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

Ob.: Vasele folosite pentru recoltare trebuie clătite cu acid azotic (1 : 1) şi cu apă bidistilată.

După recoltare probele se acidulează cu HCl conc. până la pH = 3 pentru a împiedica adsorbţia zincului pe pereţii vasului.

Determinarea se efectuează în ziua recoltării.

1.8.6.5.2. METODA II

Reactivi: — acetat de sodiu 68 g/litru ($CH_3COONa.3H_2O$),
— indicator universal de pH,
— tetraclorură de carbon,
— tiosulfat de sodiu soluţie 50%,
— soluţie tiosulfat-acetat: 225 ml acetat de sodiu şi 10 ml tiosulfat 50%,
— ditizonă 0,01% în tetraclorură de carbon purificată ca la Metoda I,

— sulfură de sodiu 0,4 g/litru,
— soluția etalon stoc de zinc se prepară ca la Metoda I: 1 ml conține 0,1 mg Zn,
— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori.
1 ml din această soluție conține 0,001 mg Zn.

Modul de lucru: 50 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare și se acidulează cu HCl 1 : 1 până la pH = 4,6—5,5 (verificat cu indicatorul universal). Se adaugă 3 ml soluție tiosulfat-acetat și 5 ml ditizonă și se agită 3 minute. Se lasă în repaus să se separe straturile, și ditizonatul de zinc este separat într-o altă pâlnie de separare. Se repetă operațiunea de adăugare a ditizonei până ce stratul de ditizonă rămâne neschimbat.

Fracțiunile de ditizonat de zinc sunt tratate cu 5 ml tiosulfat acetat pentru a îndepărta urmele de ditizonă. Ditizonatul de zinc este separat în a treia pâlnie unde se spală cu 10 ml apă bidistilată. Se tratează în final cu 5 ml soluție de sulfură de sodiu până ce ultima fracțiune rămâne neschimbată. Ditizonatul de zinc se separă într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn cu tetraclorură de carbon. Se citește extincția la spectrofotometru în aceleași condiții ca la Metoda I.

Scara de etalonare se prepară după schema de mai jos:

Concentrația Zn în proba de apă	μg	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*10*
Soluția etalon de lucru	ml	1	2	3	4	5	10
Apă bidistilată	ml	49	48	47	46	45	40

Fiecare concentrație din scară se prelucrează exact ca proba de apă. Se tratează curba și se obține concentrație „C" de zinc din proba de apă.

Calcul: mg $Zn^{++}/dm^3 = \frac{C}{V}$

C = concentrația în zinc a probei de apă luată în lucru în μg
V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru.

1.8.7. DETERMINAREA MICROPOLUANȚILOR CHIMICI ORGANICI

Micropoluanții chimici organici constituie o grupă aparte datorită unor particularități specifice care îi deosebesc de ceilalți poluanți, prin faptul că deși se găsesc într-o concentrație deosebit de mică, pot avea influențe negative asupra apei și asupra organismului uman. Marea majoritate a acestor micropoluanți exercită o influență indirectă asupra omului prin modificările organoleptice și fizice produse apei (pesticide, detergenți, fenoli etc.) dar în același timp unele pot exercita și efecte directe toxice sau cancerigene, e adevărat încă insuficient elucidate. În fine, o parte din acești micropoluanți au și efecte cumulative cu răsfrângeri asupra

reactivității generale a organismului, a sensibilității sale la alte agresiuni din mediul ambiant sau posibil a se exercita asupra descendenților. Toate aceste caracteristici au dus la gruparea lor într-un capitol aparte.

1.8.7.1. DETERMINAREA GLOBALĂ A MICROPOLUANȚILOR ORGANICI DIN APĂ

Generalități: acest test ne indică un rezultat orientativ privind încărcarea apei cu micropoluanți organici.

1 8 7.1 1. METODA CARBCN CLOROI ORM EXTRACT (CCE)

Principiul metodei: micropoluanții organici din apă sunt absorbiți pe cărbune activ; desorbția se face cu un solvent potrivit, iar cântărirea lor după evaporarea solventului.

Reactivi și material necesar: — cărbune activat
— cloroform proaspăt distilat
— aparat Soxhlet
— baie de apă.

Modul de lucru: se trece o anumită cantitate de apă de analizat (1—5 litri) printr-un filtru de cărbune activat. După filtrare, cărbunele se usucă la temperatura camerei, apoi se introduce în cartușul unui aparat Soxhlet, se pune un dop de vată de sticlă pentru a nu fi antrenat în timpul extracției. Se fac extracții cu cloroform timp de 24 de ore. După extracție solventul se evaporă pe baia de apă și se cântărește substanța extrasă după răcire și uscare în extinctor.

Calcul: mg $\frac{CCE}{dm^3} = \frac{G - G_1}{V}$

G = greutatea balonului cu substanță în mg
G_1 = greutatea balonului gol în mg
V = cantitatea de apă filtrată prin cărbune, în litri.

1.8.7.2. DETERMINAREA PRODUSELOR PETROLIERE DIN APĂ

Generalități: produsele petroliere au în general densitatea mai mică decât a apei și plutesc la suprafața ei, formând membrane plutitoare, împiedicând oxigenarea apei. De asemenea unii cercetători atribuie substanțelor petroliere din apă un rol mutagen și cancerigen. În prezența acestor substanțe în apele poluate se dezvoltă și o floră microbiană specifică.

1.8.7.2.1. METODA PENTRU CONCENTRAȚII MAI MARI DE 1 mg/dm³

Principiul metodei: produsele petroliere se extrag cu eter de petrol sau sulfuric și după evaporarea solventului se cântăresc.

Reactivi: — eter etilic sau eter de petrol
— clorură de calciu proaspăt calcinată la roșu sau sulfat de sodiu anhidru
— clorură de sodiu p.a.

Modul de lucru: 500—1 000 ml apă de analizat nefiltrată se introduc într-o pâlnie de separare peste care se adaugă 20 ml eter de petrol (dacă se folosește eter sulfuric, apa de analizat se saturează mai întâi cu clorură de sodiu pentru micșorarea solubilității eterului), se agită pâlnia 2', apoi se lasă în repaus 20'—30' pentru separarea straturilor. Stratul eteric se separă într-un flacon Erlenmayer cu dop. Se adaugă din nou în pâlnie 20 m leter și se repetă operațiunea ca mai sus.

Fracțiunile eterice unite se deshidratează cu 5 g clorură de calciu calcinată sau sulfat de sodiu anhidru, lăsându-se 2—3 ore în contact. Extractul eteric se filtrează printr-un filtru degresat într-un balon tarat. Se evaporă eterul pe baia de apă, apoi se ține la exsicator o oră, după care se cântărește.

Calcul: mg produse petroliere/dm^3 $= \frac{G - G_1}{V} \cdot 1\,000$

G = greutatea balonului cu extractul petrolier, în mg
G_1 = greutatea balonului gol, în mg
V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

1.8 7 2.2. METODA PENTRU CONCENTRAȚII SUB 1 mg/dm^3

Principiul metodei: concentrarea cantităților mici de substanțe petroliere dintr-un volum mai mare de apă, prin precipitare cu hidroxid de aluminiu, solubilizarea precipitatului în acid sulfuric și extracția cu eter.

Reactivi:
- sulfat de aluminiu, soluție 5%
- amoniac 10%
- acid sulfuric 3% în volume
- eter de petrol
- sulfat de sodiu anhidru sau clorură de calciu proaspăt calcinată
- indicator universal de pH.

Modul de lucru: 3—5 litri apă de analizat în care se adaugă 10—15 ml sulfat de aluminiu 5%. Se amestecă cu grijă, apoi se alcalinizează cu amoniac 10% până la pH 8,5—9. Se ține vasul cu proba de apă de baia de apă la temperatura de 50—55°C timp de 2—3 ore pentru accelerarea procesului de formare a flocoanelor și apoi se lasă în repaus 12 ore.

După sedimentare se îndepărtează supernatantul prin sifonare iar reziduul se dizolvă în 5 ml H_2SO_4 3%. Se trece conținutul cantitativ într-o pâlnie de separare și se extrage cu eter de petrol așa cum s-a arătat la metoda pentru concentrații mai mari de 1 mg/dm^3 și se continuă operațiile la fel ca la concentrații mari.

Calcul: mg produse petroliere/dm^3 $= \frac{G - G_1}{V}$

G = greutatea balonului cu produsul petrolier extras, în mg
G_1 = greutatea balonului gol, în mg
V = cantitatea de apă luată în lucru, în litri.

1.8.7.3. DETERMINAREA DETERGENȚILOR DIN APĂ

Generalități: detergenții sunt substanțe tensioactive care provin în apă numai din poluare și a căror structură moleculară este formată din două grupări, o grupare hidrofobă și alta hidrofilă. După felul cum disociază în apă, detergenții pot fi: detergenți anionici a căror grupare hidrofilă are un caracter acid și disociază în ionul pozitiv (cationul) și ionul negativ (anionul) care este radicalul tensioactiv al moleculei. Aceștia sunt cel mai mult folosiți (alchil sulfonații, alchil sulfații și alchil-aril-sulfonații cu lanțuri drepte sau ramificate); detergenți cationici care au gruparea hidrofilă cu caracter bazic și disociază în ionul pozitiv care este radicalul tensioactiv și în ionul negativ; detergenți amfolitici a căror grupare hidrofilă este atât acidă cât și bazică și în soluția apoasă reacționează fie ca agent de suprafață anionic, fie cationic în funcție de pH; detergenți neionici a căror grupare hidrofilă nu disociază în apă. Detergenții au efect estetic asupra apei datorită spumei, interferă în procesul de tratare a apei și pot fi periculoși pentru viața acvatică. Diverse cercetări efectuate pe animale de experiență au arătat că, prin modificarea tensiunii superficiale, detergenții pot favoriza acțiunea nocivă a unor toxice, ușurând absorbția acestora.

1.8.7.3.1. DETERMINAREA DETERGENȚILOR ANIONICI

Principiul metodei: detergenții anionici formează o coloratie albastră cu soluția de albastru de metilen, solubilă în cloroform, a cărei intensitate este proporțională cu concentrația detergenților.

Reactivi: — fosfat disodic anhidru: se cântăresc 10 g fosfat de sodiu (Na_2PO_4H) uscat în prealabil la 110° și se dizolvă în cca. 100 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml. Se alcalinizează soluția cu NaOH 1 N până la pH = 10, poi se completează cu apă bidistilată la semn

— soluția neutră de albastru de metilen: se cântăresc 0,35 g albastru de metilen, se dizolvă în apă într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluția acidă de albastru de metilen: se cântăresc 0,35 g albastru de metilen, se dizolvă cca 500 ml apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 6,5 ml H_2SO_4(d = 1,84) și se completează la semn cu apă bidistilată;

— cloroform purificat prin distilare (pf. 61°);

soluția etalon stoc de laurilsulfat de sodiu: 0,25 g laurilsulfat de sodiu se dizolvă în cca 100 ml apă bidistilată, fiartă proaspăt și răcită într-un balon cotat de 250 ml, apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

1 ml din această soluție conține 1 mg laurilsulfat de sodiu.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori.

1 ml conține 0,01 mg laurilsulfat de sodiu.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat sau o alicotă care se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată, se introduc într-o pâlnie de separare de 250 ml. Se adaugă 10 ml soluție tampon fosfat (dacă apa con-

ţine sulfuri, polisulfuri sau tiosulfaţi odată cu soluţia tampon se adaugă 1,5 ml perhidrol, se lasă în repaus 10' pentru a se realiza oxidarea, apoi se continuă determinarea), 5 ml soluţie neutră de albastru de metilen şi 15 ml cloroform. Se agită bine timp de 1 minut şi se lasă să se separe straturile. Stratul cloroformic se trece în altă pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 100 ml apă bidistilată şi 5 ml albastru de metilen, soluţie acidă. Se mai introduc în prima pâlnie încă 15 ml cloroform, se agită 1 minut apoi stratul cloroformic se trece tot în cea de a doua pâlnie. Pâlnia a doua care conţine fracţiunile cloroformice se agită 2' apoi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Stratul cloroformic se trece într-un balon cotat de 50 ml filtrat printr-un tampon de vată îmbibată cu cloroform introdus în tija pâlniei de separare. Se mai adaugă încă 5 ml cloroform în pâlnia a doua şi se repetă extracţia, apoi stratul cloroformic este separat în acelaşi balon cotat. Se completează volumul la semn cu cloroform. Extincţia se citeşte la spectrofotometru la lungimea de undă de 650 nm în cuva de 1 cm. Valoarea obţinută se raportează la curba de etalonare şi se obţine cantitatea de detergent în mg/dm³.

Scara de etalonare se prepară după indicaţiile date în schema de mai jos:

Conc. în detergenţi anionici/dm³	*mg*	*0,01*	*0,05*	*0,1*	*0,2*	*0,5*	*0,7*	*1,0*	*1,5*	*,0*	*4,0*	*5,0*
Soluţia etalon de lucru	ml	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0	15	20	40	50
Apă bidistilată	ml	99,9	99,5	99	98	95	93	90	85	80	60	50
Soluţia tampon fosfaţi	ml	câte 10 ml										
Albastru de metilen neutru	ml	câte 5 ml										
Cloroform	ml	câte 15 ml										

Fiecare concentraţie din scară se prelucrează la fel ca proba. Se trasează curba cu valorile extincţiilor obţinute.

1.8.7.3.2. DETERMINAREA DETERGENŢILOR CATIONICI

Principiul metodei: amoniul cuaternar de la detergenţii cationici, în mediul alcalin, formează cu unii coloranţi anionici combinaţii extractibile cu solvenţi organici.

Reactivi: — soluţie apoasă de heliantină (dimetilaminoazobenzen) 0,15%,

— hidroxid de sodiu soluţie saturată (d = 1,33) diluat la jumătate,

— cloroform,
— acid clorhidric 2 N,
— soluţie etalon 0,1 g/l preparată dintr-un detergent cationic.
— 1 ml din această soluţie conţine 0,1 mg detergent.

Modul de lucru: se iau 50 ml apă de analizat într-o pâlnie de separare şi se adaugă 0,5 ml soluţie de heliantină, 1 ml soluţie de hidroxid de sodiu şi 20 ml cloroform. Se agită timp de 3' apoi se lasă în repaus să se separe straturile. Se trece stratul cloroformic în altă pâlnie de separare, se adaugă 5 ml HCl 2 N şi se agită. Detergentul este extras în stratul superior de HCl care se colorează în roşu. Stratul cloroformic se aruncă iar stratul acid se trece într-o cuvă de 1 cm drum optic şi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 508 nm. Valoarea extincţiei se raportează la curba de etalonare.

Pentru curba de etalonare se procedează după schema:

Conc. detergenţilor/dm³	*mg*	*0*	*2*	*4*	*6*	*8*	*10*
Soluţia etalon 0,1 mg/ml	ml	0	1	2	3	4	5
Apă bidistilată	ml	50	49	48	47	46	45
Soluţia de heliantină	ml	câte 0,5 ml					
Soluţia de NaOH	ml	câte 1,0 ml					
Cloroform	ml	câte 20 ml					

Pentru fiecare concentraţie din scară se procedează în aceleaşi condiţii ca şi pentru proba de apă. Se trasează curba de etalonare.

1.8.7.3.3. DETERMINAREA DETERGENŢILOR NEIONICI

1.8.7.3.3.1. Metoda colorimetrică

Principiul metodei: derivaţii oxietilenici formează cu cobaltotiocianatul de amoniu un complex colorat ce se extrage cu benzen.

Reactivi: soluţia de cobaltotiocianat de amoniu: 620 g tiocianat de amoniu şi 280 g nitrat de cobalt $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$ se dizolvă în apă într-un balon cotat de 1 000 ml apoi se aduce la semn cu apă bidistilată,

— benzen,

— clorură de sodiu cristalizată,

— soluţie etalon de detergent neionic 0,5 g/l se prepară din alchilfenol-polietoxilat sau din alchil-alcool-polietoxilat.

— 1 ml din această soluţie conţine 0,5 mg detergent.

Modul de lucru: 100 ml apă de analizat sau o alicotă care se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată, se introduc într-o pâlnie de separare şi se

adaugă 15 ml soluție de cobaltotiocianat de amoniu și 40 g clorură de sodiu. Se agită bine apoi se lasă în repaus 15' și se adaugă 25 ml benzen. Se agită un minut și se lasă să se separe straturile. Faza apoasă se îndepărtează iar stratul benzenic este trecut într-un tub de centrifugă și se centrifughează 10' pentru a se separa faza benzenică. Se trece supernatantul în cuva de 1 cm și se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 320 nm. Valoarea extincției se interpolează pe curba de etalonare și se obține concentrația în mg/dm³ detergenți neionici. Curba de etalonare se prepară după schema:

Conc. detergenților neionici/dm³	*mg*	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Sol. etalon 0,5 mg/ml	ml	0	1	2	3	4	5
Apă bidistilată	ml	100	99	98	97	96	95

Pentru fiecare concentrație din scară se procedează la fel ca și pentru proba de apă. Cu valoarea extincțiilor se trasează curba de etalonare.

1.8.7.3.3.2. Metoda cromatografiei în strat subțire

Principiul metodei: detergenții neionici după ce sunt extrași din apă sunt separați prin cromatografia în strat subțire și colorați cu iod-bismutatul.

Reactivi: — reactiv de migrare: acetat de etil, acid acetic glacial și apă (40 p; 30 p; 30 p în volume).

— Reactiv Dragendorf, modificat: *soluția A*: 1,7 g subnitrat de bismut se dizolvă la cald în 20 ml acid acetic glacial, apoi se adaugă 80 ml apă bidistilată. *Soluția B*: se dizolvă 40 g IK în 100 ml apă bidistilată. Soluțiile A și B se unesc într-un balon cotat de 1 000 ml în care se adaugă 200 ml acid acetic glacial și se completează la semn cu apă bidistilată. Pentru stropirea plăcilor se iau 100 ml din această soluție în care se adaugă 50ml soluție de clorură de bariu 20%. Reactivul are o colorație oranj când este proaspăt preparat și devine brună când se învechește. Se poate folosi trei săptămâni.

— sulfat de magneziu sau de amoniu, cristalizat,

— cloroform,

— acid clorhidric 0,1 N,

— hidroxid de sodiu 0,1 N,

— sulfat de sodiu anhidru,

— amestec pentru strat: 10 g silicagel + 15 g $CaSO_4$ + 45 ml apă bidistilată,

— soluția etalon: 0,05 g% alchil-fenol-polietoxilat sau alchil-alcool polietoxilat cu 9—11 molecule de oxid de etilenă se dizolvă în cloroform.

1 ml din soluția etalon conține 0,5 mg detergent.

Modul de lucru: 250 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare, în care se adaugă 20 g sulfat de amoniu cristalizat şi 50 ml cloroform. Se agită 2' apoi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Stratul cloroformic se separă într-o altă pâlnie. Se repetă extracţia de mai sus încă de 3 ori. Fracţiunile cloroformice sunt unite în aceeaşi pâlnie. Se spală mai întâi cu 100 ml HCl 0,1 N apoi cu 100 ml NaOH 0,1 N si se trece printr-o coloană care conţine 50 g sulfat de sodiu anhidru. Filtratul se prinde într-o capsulă de platină şi se evaporă la sec pe baia de apă. Reziduul se reia cu 1 ml cloroform pentru cromatografiere. Pe placa de sticlă se întinde stratul cu un aparat special. Se lasă să se usuce la temperatura camerei apoi se activează la 120° timp de 2 ore. Pe placa astfel pregătită se spotează probele cu o micropipetă la distanţa de 2 cm una de altă. Paralel cu probele se spotează şi etalonul în concentraţii progresive (între 5—50 μg). Se pun să migreze aproximativ 3/4 din placă, folosind reactivul de migrare. Se usucă apoi la temperatura camerei şi se stropeşte cu reactivul Dragendorf. Spotul dezvoltat are două părţi, la punctul de start este poliglicolul, colorat în roşu iar la nivelul frontului de migrare este agentul neionic colorat în oranj.

Se face compararea vizuală cu etaloanele

Calcul: mg detergent neionic/dm^3 $= \frac{C}{V}$

C = concentraţia în probă a detergentului neionic în μg

V = cantitatea de apă luată în lucru, în ml.

1.8.7.4. DETERMINAREA FENOLILOR DIN APĂ

Generalităţi: fenolii provin în apă în cea mai mare parte din poluare industrială ca şi din descompunerea substanţelor vegetale. Inconvenientul principal al prezenţei fenolilor în apă constă în producerea gustului neplăcut apelor supuse dezinfecţiei prin clor, chiar la concentraţii foarte mici de fenoli, datorită compuşilor formaţi (clorfenoli) care sunt foarte greu oxidaţi.

1.8.7.4.1. METODA COLORIMETRICĂ CU PIRAMIDON

Generalităţi: sub denumirea de fenoli sunt incluşi fenolul ca atare şi omologii lui superiori.

Principiul metodei: fenolii formează cu 1-fenil, 2,3-dimetil-4-dimetilaminopirazolon-5(piramidon) în prezenţa ferricianurii de potasiu la pH = 7,8 un complex pirazolonic colorat în galben portocaliu.

Recoltarea: în momentul recoltării, probele de apă trebuie conservate prin adăugarea a 10 ml KOH 15% pentru fiecare dm^3.

Reactivi şi material necesar:

— soluţie tampon: 5 g clorură de amoniu se introduc într-un balon cotat de 100 ml cu câţiva ml de apă bidistilată peste care se adaugă 0,4 ml amoniac 25% şi se completează la semn cu apă bidistilată. Soluţia se păstrează la rece şi întuneric cel mult 10 zile;

— piramidon, soluţie 7% : 7 g piramidon se aduc până la 100 ml cu alcool etilic 96% ;

— fericianură de potasiu, soluţie 10% în apă se păstrează la rece şi întuneric cel mult 10 zile ;

— amestec de solvenţi : alcool izobutilic-cloroform (2 : 1). Ambii solvenţi trebuie purificaţi prin distilare reţinându-se fracţiunea 105—107 °C pentru alcool izobutilic şi 60—62 °C pentru cloroform ;

— albastru de bromtimol, soluţie : 0,02 g albastru de bromtimol se dizolvă în cca. 20 ml alcool etilic 96% şi se titrează cu KOH 15% până la albastru închis net. Se completează cu apă bidistilată la 100 ml şi se păstrează la întuneric ;

— hidroxid de potasiu 15% ;

— tiosulfat de sodiu 0,1 N ;

H-cationit Dowex 50 W × 8 mesh, cu gradul de reticulozitate 50—100. Se păstrează sub apă bidistilată ;

— acid clorhidric (d = 1,19) soluţie 20% şi 1% în volume ;

— vată de sticlă ;

— apă bidistilată preparată în prezenţa $KMnO_4$ şi NaOH ;

— soluţiile etalon stoc pentru fenol : cca 10 g fenol se introduc într-un balon Würtz de 100 ml se astupă cu un dop de plută acoperit cu staniol şi se încălzeşte la o flacără mică. Primele picături distilate se aruncă. Într-o fiolă de cântărire tarată se prinde o picătură din distilat, se acoperă cu capacul şi se cântăreşte. Fenolul se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml cu ajutorul unei soluţii KOH 15%.

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţie stoc prin diluare cu soluţia KOH 15% în aşa fel ca să obţinem o soluţie de 0,001 mg fenol/ml.

Modul de lucru : *determinarea fenolilor în concentraţie peste 0,010 mg/dm³* se efectuează în felul următor : 100 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare de 200 ml. Dacă apa este clorinată se adaugă 0,2 ml soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 N. Se introduc 0,5 ml albastru de bromtimol ; dacă pH-ul apei este sub 6,5 culoarea probei va vira în galben iar dacă este peste 8, în albastru. Probele conservate cu KOH 15% se neutralizează cu HCl 20% şi în final cu HCl 1% până ce indicatorul virează la verde-albăstrui (pH = 7). Se adaugă apoi 5 ml soluţie tampon pentru a ajusta pH-ul la 7,8, 0,5 ml soluţie de piramidon şi 5 ml soluţie de fericianură de potasiu 10%. Pâlnia de separare se agită bine şi se lasă în repaus 30', pentru formarea colorantului. Se adaugă apoi 10 ml amestec de solvenţi şi se agită 2'. După separarea straturilor, stratul de solvenţi de filtrează prin vată hidrofilă introdusă în tija pâlniei, într-o cuvă cu drumul optic de 1,0 cm şi se citeşte extincţia la spectrofotometrul la lungimea de undă de 500 nm faţă de martor preparat în aceleaşi condiţii ca şi proba dar cu apă bidistilată. Valoarea extincţiei probei se interpolează pe curba de etalonare şi se obţin mg/fenol/dm³.

Pentru curba de etalonare se folosesc o serie de pâlnii de separare în care se introduc concentrații succesive de etalon și reactivi după schema prezentată mai jos:

Conc. de fenol/dm³	mg	*0,010*	*0,015*	*0,020*	*0,025*	*0,030*	*0,040*	*0,05*	*0,10*
Soluția etalon de lucru	ml	1	1,5	2	2,5	3	4	5	10
Apă bidistilată	ml	99	98,5	98	97,5	97	96	95	90
Albastru de bromtimol	ml	câte 0,5 ml							
Soluție tampon	ml	câte 5 ml							
Soluție piramidon	ml	câte 0,5 ml							
Soluție fericianură	ml	câte 5 ml							

Pentru fiecare concentrație din scară se procedează la fel ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba.

Determinarea fenolilor sub 0,010 mg/dm³ — se efectuează astfel: într-o pâlnie de separare de 100 ml de formă cilindrică pe fundul căreia s-a așezat un strat de vată hidrofilă, de 2 cm, se introduc 20 g rășină H-cationit. Se adaugă apă bidistilată până ce rășina este acoperită complet și se lasă în repaus 24 ore, pentru hidratare. Se scurge apa și se adaugă HCl soluție 20% timp de o oră pentru activare. Se scurge acidul, se spală rășina cu apă de robinet de 5—6 ori și se lasă din nou în repaus 24 ore acoperită cu apă de robinet. După scurgerea apei se adaugă din nou HCl 20% și după o oră se îndepărtează acidul spălându-se de data aceasta cu apă bidistilată (tot de 5—6 ori).

După scurgerea completă a apei de spălare se trece prin coloana astfel pregătită apa de analizat în volum cunoscut, cu o viteză de 10—12 picături/minut. Dacă proba nu este conservată, operația de concentrare pe coloană se face la adăpost de lumină. Bulele de aer din interiorul coloanei se îndepărtează cu o baghetă de sticlă. După trecerea volumului de apă de analizat prin coloană, se scurge bine tot lichidul, se închide apoi robinetul și se adaugă soluția de KOH 15% până se acoperă coloana (cca 20—25 ml). Se agită rășina cu o baghetă, apoi se lasă în repaus 20′ după care lichidul din pâlnie care conține fenol este prins într-o altă pâlnie de separare. Se mai clătește coloana de 2—3 ori cu apă bidistilată și apa este prinsă tot în cea de a doua pâlnie. Volumul din a două pâlnie nu trebuie să depășească 100 ml. Se procedează în continuare așa cum s-a arătat la determinarea fenolului peste 0,010 mg/dm³.

Pentru trasarea curbei în acest caz etaloanele sunt prelucrate în același mod ca și proba, luându-se în lucru concentrațiile indicate în schema alăturată:

Conc. fenol/dm³	*mg*	*0*	*0,001*	*0,002*	*0,003*	*0,004*	*0,005*	*0,008*	*0,009*	*0,010*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9	1,0
Apă bidistilată	ml	100	99,9	99,8	99,7	99,6	99,5	99,2	99,1	99

cu valorile extincțiilor se trasează curba de etalonare.

Obs.: apele de suprafață și reziduale, trebuie să fie supuse unei distilări pentru separarea fenolilor.

1.8.7.4.2. METODA DISTILĂRII

Principiul metodei: fenolii sunt separați din apă prin antrenare cu vapori.

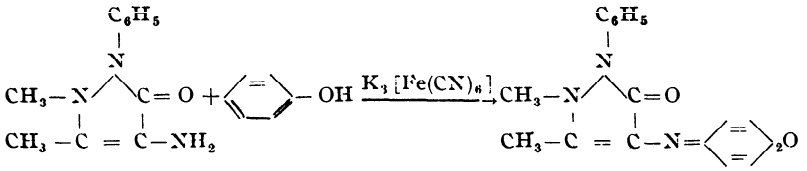
Reactivi: — acid sulfuric soluție 1 : 3
— sulfat de cupru, soluție 10%
— metiloranj 0,1 în apă
— acid clorhidric N
— hidroxid de sodiu N și 40%.

Modul de lucru: 150 ml apă de analizat și 50 ml apă bidistilată se introduc în balonul de distilat peste care se adaugă 20 ml NaOH 40%. Se distilează 100 ml și se aruncă. Se introduc în balonul de distilare 100 ml apă bidistilată, 2—3 picături de metiloranj și acid sulfuric până la neutralizare și apoi un exces de 5 ml H_2SO_4 1 : 3 și SO_4Cu 10% 10 ml. Se distilează prin antrenare cu vapori cca 150 ml într-un cilindru gradat în care se află 10 ml NaOH. Se trece conținutul cantitativ într-un balon cotat de 150 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

După distilarea fenolului, determinarea se poate face prin metoda volumetrică dacă concentrația depășește 50 mg/dm³ sau metoda colorimetrică dacă conținutul în fenol este sub 50 mg/dm³.

1.8.7.4.3. METODA COLORIMETRICĂ CU 4-AMINO-ANTIPIRINĂ

Principiul metodei: fenolii reacționează cu 4-amino-antipirina în prezența fericianurii de potasiu în mediul alcalin și formează compuși colorați în roșu:



Reactivi: — clorura de amoniu, soluție 5%
— amoniac 25%
— 4-amino-antipirina, soluție 2%, se păstrează la întuneric timp de o săptămână
— fericianura de potasiu, soluție 8% se păstrează la întuneric, cel mult o săptămână
— indicator universal pH
— cloroform
— soluție etalon stoc de fenol preparat din fenol distilat așa cum s-a arătat la metoda cu piramidon
— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată până se obține o concentrație de 0,001 mg/ml.

Modul de lucru: se iau 100 ml distilat sau o alicotă care se diluează până la 100 ml cu apă bidistilată într-o pâlnie de separare. Se adaugă 10 ml clorură de amoniu 5% și amoniac cu picătura până la pH = 10. Se agită bine, apoi se adaugă 3 ml soluție de 4-amino-antipirină și 3 ml fericianură de potasiu, agitându-se pâlnia după fiecare adăugare de reactiv. Se lasă trei minute în repaus, apoi se extrage cu cloroform în 3 fracțiuni de câte 15 ml, 0 ml și 6 ml. Extractele se colectează într-un balon cotat de 50 ml și se aduce la semn cu cloroform. După 5' se măsoară extincția la un spectrofotometru la lungimea de undă de 460 nm și cuva de 1 cm drum optic.

Paralel cu proba de analizat se face un martor folosind apă bidistilată. Extincția probei se citește față de martor și se raportează la curba de etalonare.

Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Conc. fenolului din probă	*µg*	*0*	*1*	*3*	*5*	*7*	*9*	*10*
Soluția etalon de lucru	mg	0	1	3	5	7	9	10
Apă bidistilată	ml	100	99	97	95	93	91	90

Pentru fiecare concentrație din scară se procedează ca și pentru proba de apă de analizat. Se trasează curba.

Calcul: mg fenol/dm^3 $= \frac{C \cdot V_2}{V_1 \cdot V}$

C = concentrația în µg fenol din proba luată pentru colorimetrare
V = cantitatea de apă de analizat luată pentru distilare
V_1 = cantitatea de probă distilată luată pentru colorimetrare, în ml
V_2 = cantitatea totală a distilatului, în ml

1.8.7.4.4. METODA VOLUMETRICĂ

Principiul metodei: fenolii reacționează cu bromul eliberat dintr-un amestec de bromură-bromat, formând tribrom-fenol după reacția:

$$3Br_2 + C_6H_5{-}OH \rightarrow C_6H_2Br_3{-}OH + 3HBr$$

Excesul de brom pune în libertate o cantitate echivalentă de iod din iodura de potasiu care se titrează cu tiosulfat de sodiu. Metoda se aplică pentru determinarea concentraţiilor crescute de fenoli.

Reactivi: — amestec de bromură-bromat soluţie 0,1 N se prepară din 2,784 g bromat de potasiu uscat în prealabil la 105° timp de 2 ore şi 10 g bromură de potasiu. Se dizolvă ambele substanţe în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— acid sulfuric 1 : 3 diluat cu apă bidistilată
— iodura de potasiu 10% proaspăt preparată
— tiosulfat de sodiu 0,1 N
— amidon soluţie 0,5%.

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat se introduc 100 ml din distilat şi 40 ml soluţie de bromură-bromat. Se adaugă 10 ml H_2SO_4 1 : 3 şi se închide balonul ermetic agitându-l uşor. Se lasă cca o oră la întuneric şi la temperatura camerei. Se introduc apoi 10 ml soluţie de IK 10% şi se închide din nou flaconul. După 5' se titrează iodul pus în libertate, cu tiosulfat 0,1 N până se obţine culoarea galben-pai. Se introduc 3—4 picături de amidon şi se continuă titrarea cu tiosulfat până la decolorare completă.

Paralel cu proba, se efectuează o determinare pentru proba martor folosind apa bidistilată.

$$\text{Calcul: mg fenol/dm}^3 = \frac{40(a-b)fV_2 \cdot 1{,}57 \cdot 1\,000}{V_1 \cdot V}$$

a = ml soluţie de tiosulfat de sodiu folosiţi la titrarea probei martor
b = ml soluţie de tiosulfat de sodiu folosiţi la titrarea probei de apă
V_2 = cantitatea totală a distilatului, probei de apă, în ml
V_1 = cantitatea de distilat luat în lucru, în ml
V = cantitatea de apă de probă luată pentru distilare, în ml
1,57 = echivalentul în mg fenol al unui ml soluţie de tiosulfat de Na 0,1 N
f = factorul soluţiei de tiosulfat de sodiu.

1.8.7.5. DETERMINAREA PESTICIDELOR DIN APĂ

Generalităţi: pesticidele după structura chimică se împart în organo-clorurate, organo-fosforice, nitroderivaţi etc.

Acţiunea pesticidelor asupra organismului este multiplă: se cunosc astfel efecte hepatotoxice, neurotoxice, asupra sângelui sau glandelor endocrine (sexuale), asupra proceselor microbiologice etc. Unii cercetători le atribuie chiar efecte teratogene, mutagene şi cancerigene (cocancerigene). Cea mai mare parte a lor este puţin solubilă în apă şi imprimă acesteia gust şi miros particular, culoare, sau turbiditate, reducând consumul apei. Unele pesticide, mai ales organo-clorurate, se acumulează în organism, în ţesutul adipos de unde se pot mobiliza şi favoriza unele accidente toxice, observate mai ales la animalele de experienţă.

1.8 7.5.1. DETERMINAREA PESTICIDELOR CLORURATE

1.8.7.5.1.1. Metoda cromatografiei pe strat subțire

Principiul metodei: extragerea pesticidelor din apă cu un solvent potrivit, separarea și determinarea lor prin cromatografia pe strat subțire folosind un agent cromogen.

Reactivi și material necesar: — amestec de eter—cloroform (1:3)
— acetona pentru cromatografie
— sulfat de sodiu anhidru
— agent cromogen se prepară la nevoie: soluția A conține 0,3 g azotat de argint care se dizolvă în 5 ml apă bidistilată și apoi se adaugă 70 ml alcool etilic; soluția B conține 15 ml acetonă și 10 ml 2-fenoxi-etanol. Soluțiile A și B se amestecă extemporaneu.
— Al_2O_3 neutru pentru cromatografie, care este fin mojarat și apoi se amestecă cu apă bidistilată în proporție de 22 g oxid de aluminiu și 23 ml apă bidistilată
— hexan normal, agent de migrare
— etalon pentru HCH în acetonă 0,100 g/litru
1 ml din soluția etalon de lucru conține 100 mg HCH
— plăci din sticlă de dimensiunea 20/20 cm
— tanc cromatografic din sticlă
— cuvă pentru solventul de migrare
— lampa de ultaviolete
— micropipete cu subdiviziuni
— dispozitiv pentru aplicarea stratului de oxid de aluminiu pe plăci
— dispozitiv de pulverizare
— etuvă termoreglabilă
— agitator magnetic
— aparat Soxhlet
— baie de apă.

Modul de lucru pentru concentrații mai mici: se iau 5—10 litri de apă de analizat în care se introduc 0,5—1,0 g cărbune activ. Se agită timp de 2 ore cu un agitator magnetic. Se lasă în repaus 2 ore, apoi se filtrează printr-o pâlnie Büchner, la trompă. Filtrul se usucă la temperatura camerei, se împăturește și se introduce în cartușul unui Soxhlet. Se extrage timp de 2 ore cu amestec de solvenți (eter etilic și cloroform). Se evaporă solvenții pe baia de apă până aproape de sec apoi se lasă la temperatura camerei pentru evaporarea completă. Reziduul se reia cu 0,5 ml acetonă și se spotează imediat pe placa cromatografică.

Modul de lucru pentru concentrații mari: 200—500 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare peste care se adaugă 50 ml amestec de solvenți. Proba de apă se acidulează cu 2 ml H_2SO_4 (d = 1,84) pentru fiecare 100 ml probă. Se agită energic un minut, apoi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Stratul de solvenți se trece în altă pâlnie de separare în care se află 50 ml apă bidistilată. Se repetă încă de două ori extracția din prima pâlnie cu câte 50 ml amestec de solvenți. Extractele se prind în cea de a doua pâlnie. Pâlnia a doua, după ce se agită, este lăsată pentru a se separa straturile. Faza organică se separă într-un flacon Erlenmayer în

care se află 5 g sulfat de sodiu anhidru, pentru deshidratare. Se filtrează conținutul din flaconul Erlenmayer într-un alt vas, apoi se evaporă solventul pe baia de apă până aproape de sec în creuzete mici de porțelan și se continuă evaporarea la temperatura camerei. Reziduul se reia cu 0,5 ml acetonă și se spotează pe placa cromatografică.

Separarea și determinarea cromatografică: plăcile de sticlă bine spălate și degresate cu alcool se fixează pe un suport pentru aplicarea stratului de oxid de aluminiu cu ajutorul dispozitivului de aplicare. După întinderea stratului se lasă în aceeași poziție până a doua zi. Se pun apoi plăcile la etuvă la 110° timp de o oră după care pot fi folosite pentru spotarea probelor.

Spotarea se face astfel: la o distanță de 2 cm de marginea plăcii, pe o linie imaginară se spotează cu ajutorul unei micropipete, cantități de HCH extrase din probă în așa fel încât să existe cel puțin 1 μg în spot. Paralel cu proba se spotează și 2—4 etaloane de HCH care să conțină 1, 5, 10, 20 μg HCH. Se introduce placa în cuva din tancul cromatografic în care se află solventul de migrare (hexan normal) aproximativ 3/4 din cuvă. Se lasă să migreze 3/4 din placă. După migrare, placa se usucă la temperatura camerei 2 minute apoi se pune la etuvă la 60°C timp de 10'. Se pulverizează cu agentul cromogen și se usucă din nou la etuvă la 60°C timp de 5'. Se expune placa la lampa de ultraviolete timp de 10'. Apar spoturi colorate în brun. Aprecierea calitativă și cantitativă se face vizual comparativ cu spoturile etaloane.

$$Calcul: \ \mu g \ HCH/dm^3 = \frac{C}{V} \cdot 1\,000$$

C = concentrația în μg HCH în proba de apă luată în lucru
V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru în ml.

1.8.7.5.1.2. Determinarea pesticidelor organo-clorurate din apă

Metoda gazcromatografică

Principiul metodei: pesticidele organo-clorurate sunt extrase din apă cu eter de petrol, determinarea lor cantitativă făcându-se prin metoda gazcromatografică.

Materiale și reactivi:

— pâlnii de separare de 1 litru
— fiole pentru culegerea extractului
— vată de sticlă
— eter de petrol
— sulfat de sodiu anhidru
— coloană de sticlă cu sulfat de sodiu anhidru. Se prepară astfel: o coloană de sticlă înaltă de 30 cm cu diametrul de 5 cm, este prevăzută la partea inferioară cu un robinet. Se introduce în coloană un dop de vată de sticlă și aproximativ 20 g Na_2SO_4 anhidru, uscat în prealabil 2—3 ore, la 400°C. Coloana se spală cu eter de petrol înainte de utilizare.

Modul de lucru: se agită bine sticla în care s-a recoltat 1 litru de apă. Se măsoară 500 cm^3 apă de analizat și se introduc într-o pâlnie de 1 litru.

Se efectuează 3 extracţii de câte 50, 50 şi 25 cm^3 eter de petrol (eter de petrol nedistilat şi prins fracţiunile între 30—60°).

Pentru fiecare extracţie se agită puternic, timp de 10 minute.

Se unesc cele 3 extracte eterice într-un vas conic şi se adaugă 10 g sulfat de sodiu anhidru timp de 15—20 minute, apoi se filtrează prin vată de sticlă. În caz că există coloana de sticlă preparată cu vată de sticlă, se trec cele trei fracţiuni de extracte eterice unite prin coloana preparată ca mai sus pentru anhidrizare.

Se spală vata de sticlă şi într-un caz şi altul cu 10 cm^3 eter de petrol prinzând filtratul într-un pahar Berzelius. Se evaporă extractul de eter de petrol la temperatura de 35°C până la un volum de cca 2 cm^3 care se transvazează cantitativ într-o fiolă sau flacon de sticlă cu capacitatea de 10 cm^3, cu o închidere etanşă. Se spală paharul Berzelius în care s-a făcut evaporarea de 2 ori cu cîte 2 cm^3 de eter de petrol care se trec în acelaşi flacon.

Se evaporă conţinutul la sec, la temperatura camerei, sub nişă. Probabil astfel prelucrate se pot păstra maximum 4 săptămâni la temperatura de —15°— —20° (vezi determinarea pesticidelor din sol).

Rezidiul se reia cu hexan şi se injectează în coloana cromatografului determinînd timpul de reţinere. Se calculează concentraţia pesticidului.

$$\text{Calcul: } \mu g \text{ pesticid/d}m^3 = \frac{C \cdot 1000}{V}$$

în care: C = concentraţia în μg pesticid din proba de apă
V = volumul de apă luat în lucru în cm^3

1.8.7.5.1.3. Metoda colorimetrică

Principiul metodei: HCH-ul hidrolizează cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu în alcool iar clorul rezultat reacţionează cu o soluţie alcoolică de sulfocianură de mercur, ionul sulfocian rezultat se determină spectrofotometric prin reacţia cu fierul trivalent.

Reactivi: — toluen proaspăt distilat

— hidroxid de sodiu, 0,1 N în alcool etilic se prepară amestecând 2 ml NaOH 5 N cu 98 ml alcool etilic 96%;

— sulfat de fier şi amoniu (alaun de fier şi amoniu) 1% în acid azotic 15% se prepară dizolvând la cald 1 g de alaun de fier şi amoniu în 15 ml HNO_3 conc.; după răcire se completează volumul cu apă bidistilată până la 100 ml;

— sulfocianură de mercur 0,1% în alcool etilic. Se poate prepara din 100 g mercur metalic care se dizolvă în 103 ml acid azotic conc. (d = 1,40). Se lasă să reacţioneze până nu se mai degajă vapori bruni de oxizi de azot. Se corectează pH-ul la 4—5 cu amoniac, apoi se adaugă 160 g sulfocianură de amoniu dizolvată în 200 ml apă bidistilată. Se agită puternic, se filtrează şi se spală precipitatul până la îndepărtarea totală a ionului azotat (încercare cu difenilamină). Se usucă ferit de lumină;

— soluţie etalon stoc de HCH 0,5% în toluen

1 ml din această soluție conține 5 mg HCH

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 1 000 ori

1 ml din această soluție conține 5 μg HCH.

Modul de lucru: HCH-ul extras din apă așa cum s-a arătat la metoda cromatografiei în strat subțire pentru concentrații mari de pesticide, se dizolvă în 10 ml toluen. Se adaugă 2 ml soluție alcoolică de hidroxid de sodiu, se amestecă și se lasă să reacționeze 15'. Se adaugă 0,4 ml soluție de sulfat feriamoniacal și 0,4 ml soluție de sulfocianură de mercur, agitând puternic după fiecare adăugare. Culoarea obținută se spectrofotometrează la lungimea de undă de 460 nm în cuva de 1 cm.

Curba de etalonare se prepară din soluția de HCH de lucru după schema de mai jos:

Conc. în HCH în probă	μg	*0*	*2,0*	*4,0*	*5,0*	*7,0*	*20*
Soluția etalon diluată	ml	0	0,4	0,8	1,0	1,4	4
Toluen	ml	10	9,6	9,2	9,0	8,6	6
Soluția alcoolică de NaOH	ml	câte 5 ml și se lasă în repaus 15'					
Soluția de sulfat feriamoniacal	ml	câte 0,4 ml					
Sol. de sulfocianură de Hg	ml	câte 0,4 ml					

Extincțiile fiecărei concentrații din scara de etalonare se citesc în aceleași condiții ca și proba de apă.

Se trasează o curbă pe care se interpolează valoarea extincției obținută pentru apa de probă.

Calcul: $\mu g\ HCH/dm^3 = \frac{C}{V} \cdot 1\,000$

C = concentrația în μg HCH din proba de apă
V = cantitatea de apă luată în lucru în ml.

1.8.7.5.2. DETERMINAREA PESTICIDELOR ORGANOFOSFORICE

Principiul metodei: esterii organo-fosforici care conțin gruparea carbonil reacționează cu hidroxilamina în mediul alcalin cu formare de hidroxamați și dau cu sărurile de fier în mediul acid complecși colorați, colorimetrabili.

Reactivi: — soluția tampon de fosfați, pH = 7,2; 16,72 g Na_2HPO_4 și 2,72 g KH_2PO_4 se dizolvă în apă bidistilată în câțiva ml, într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluția alcalină de hidroxilamină: hidroxilamină 2 M (33,03 g pentru 500 ml apă bidistilată) și hidroxid de sodiu 3,5 M (70 g pentru 500 ml apă bidistilată). Ambele soluții se amestecă în volume egale numai când se folosesc;

— soluția etalon de malation 0,1 g/l în benzen;

1 ml din soluția de lucru conține 100 mg malation;

— soluția de HCl 4 M (33 ml HCl d = 1,19 diluat până la 100 ml cu apă bidistilată);

— soluția de clorură ferică 0,37 M; 60 g clorură ferică ($FeCl_3$) anhidră se dizolvă în câțiva ml de HCl 0,1 N într-un balon cotat de 1 000 ml apoi se completează la semn cu HCl 0,1 N;

— acetonă p. a.

Modul de lucru: 200—500 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare. Se fac 3 extracții cu benzen a câte 50;25; 25 ml benzen. Extractul benzenic este colectat într-un flacon Erlenmayer în care se află sulfat de sodiu anhidru pentru îndepărtarea urmelor de apă. După filtrare se evaporă pe baia de apă până aproape de sec apoi se lasă la temperatura camerei pentru evaporarea completă. Reziduul se reia cu 1 ml tampon fosfați peste care se adaugă 2 ml soluție alcalină de hidroxilamină, se amestecă și se lasă în repaus un minut. Se adaugă apoi 1 ml HCl 4 M și 1 ml $FeCl_3$, agitându-se după fiecare adăugare de reactiv. Se măsoară extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 530 nm în cuva de 1 cm și se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Conc. malation/probă	*µg*	*20*	*40*	*60*	*80*	*100*	*200*	*400*	*600*	*800*
Sol. etalon	ml	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Benzen	ml	99,8	99,6	99,4	99,2	99	98	96	94	92

Etaloanele se evaporă pe baia de apă până aproape de sec apoi se lasă la tempratura camerei pentru evaporarea completă. În continuare se procedează la fel ca și pentru proba de apă. Se trasează curba.

Calcul: $\mu g \text{ malation/dm}^3 = \frac{C}{V} \cdot 1\,000$

C = concentrația în µg malation din proba de apă

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

1.8.7.5.3. DETERMINAREA NITRODERIVAȚILOR DIN APĂ

1.8.7.5.3.1. Metoda cromatografiei pe strat subțire

Principiul metodei: dinitrocrezolii (DNOC) și dinitrobutilfenolii (DNBF) sunt extrași din apă cu un solvent potrivit și sunt determinați prin cromatografia pe strat subțire folosind un agent cromogen.

Reactivi: — aceiași ca și pentru determinarea pesticidelor clorurate prin metoda cromatografie pe strat subțire.

— eter etilic

— acetat de etil

— soluție etalon pentru DNOC și DNBF, 0,1 g/l în acetat de etil.

Modul de lucru: 250—500 ml apă de analizat se introduc într-o pâlnie de separare și se acidulează cu H_2SO_4 conc. (2 ml pentru fiecare 100 ml apă)

apoi se fac trei extracţii de câte 50 ml eter etilic, agitând 3' pentru fiecare extracţie. Extractele se unesc într-o pâlnie de separare în care se află 100 ml apă bidistilată. Se îndepărtează urmele de apă cu sulfat de sodiu anhidru (vezi pesticide clorurate). Se evaporă pe baia de apă până aproape de sec iar evaporarea completă se face la temperatura camerei.

Reziduul se reia cu 0,5 ml acetat de etil şi apoi se spotează pe placa cromatografică aşa cum s-a arătat la pesticide clorurate. În prezenţa pesticidelor aparţinând grupei nitroderivaţilor, apare un spot colorat în galben care se compară cu spoturile obţinute pentru etaloane.

Etaloanele se spotează în aceleaşi condiţii ca şi proba şi trebuie să conţină: 1 μg; 3 μg; 6 μg; 10 μg şi 25 μg pesticid.

Compararea se face vizual.

Calcul: μg nitroderivaţi/dm^3 $= \frac{C}{V} \cdot 1\,000$

C = cantitatea în μg nitroderivaţi în proba analizată.

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

1.8.8. DETERMINAREA INDICATORILOR CHIMICI DE POLUARE A APEI

O grupare deosebit de importantă în cadrul analizei chimice a apei o reprezintă aceea a indicatorilor de poluare. Elementele care fac parte din această grupă nu au efecte nocive, toxice sau de altă natură asupra organismului uman şi nici nu produc modificări în caracteristicile apei care să poată fi evidenţiate cu uşurinţă şi să limiteze utilizarea acesteia. Importanţa sanitară a acestor elemente constă în faptul că ele arată sau indică prezenţa în apă a altor elemente care pot avea acţiune nocivă asupra sănătăţii: nu este vorba numai de substanţe chimice ci şi de agenţi microbieni care pot declanşa îmbolnăviri infecţioase sau parazitare.

Unele din aceste elemente indicatoare se pot găsi în mod obişnuit în apele naturale, de aceea nu atât prin prezenţa lor cât mai ales prin modificarea bruscă a concentraţiei, aceste elemente au rol indicator. În aceste condiţii de cele mai multe ori interpretarea corectă a rezultatelor obţinute prin analiză nu se poate face decât în dinamică.

În cadrul acestei categorii am cuprins: oxigenul dizolvat, deficitul de oxigen şi cerinţa biochimică de oxigen, substanţele oxidabile, diversele forme de azot, fosfaţii şi hidrogenul sulfurat.

1.8.8.1. DETERMINAREA OXIGENULUI DIZOLVAT ÎN APĂ

Generalităţi: cantitatea de oxigen dizolvată în apă depinde de temperatura apei, presiunea aerului şi de conţinutul în substanţe oxidabile şi microorganisme. Scăderea cantităţii de oxigen din apă duce la pierderea caracterului de prospeţime a acesteia, dându-i un gust fad şi făcând-o nepotabilă (nu satisface senzaţia de sete). De asemenea scăderea oxigenului reduce capacitatea de autopurificare a apelor naturale favorizând persistenţa poluării cu toate consecinţele nedorite.

1.8.8.1.1. METODA WINCKLER

Principiul metodei: oxigenul dizolvat în apă oxidează hidroxidul manganos la hidroxid manganic, care în mediu acid scoate iodul din iodura de potasiu în cantitate echivalentă cu oxigenul dizolvat în apă şi se titrează cu tiosulfat de sodiu.

$$MnSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Mn(OH)_2 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow MnO_3H_2$$

$$MnO_3H_2 + Mn(OH)_2 \longrightarrow Mn\begin{matrix}O\\ \diagup\diagdown\\ =O\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix}Mn + 2H_2O$$

manganita de mangan (brun)

$$Mn\begin{matrix}O\\ \diagup\diagdown\\ =O\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix}Mn + 3H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$2Mn_2(SO_4)_3 + 4IK \longrightarrow 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 2I_2$$

$$2I_2 + 4S_2O_3Na_2 \longrightarrow 2S_4O_6Na_2 + 4INa$$

Reactivi şi material necesar: sulfat manganos ($MnSO_4 \cdot 6H_2O$) 50% sau clorură manganoasă 40%;

— amestec alcalin de iodură şi azidă: 30 g NaOH şi 15 g IK se dizolvă în câţiva ml de apă într-un balon cotat de 100 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Dacă apa conţine nitriţi, fier feros sau feric se adaugă în soluţia de mai sus 1 g azidă dizolvată în 4 ml apă bidistilată.

— amidon soluţie 0,5%: se cântăreşte 0,5 g amidon şi se amestecă cu câţiva ml apă bidistilată până se obţine o pastă, apoi se toarnă peste această pastă 100 ml apă bidistilată fierbinte. După ce s-a răcit, se trece supernatantul clar în altă sticlă şi se conservă cu 0,125 g acid salicilic sau 2 picături de toluen;

— acid sulfuric diluat cu apă bidistilată 1 : 3;

— tiosulfat de sodiu 0,1 N se prepară cu apa bidistilată fiartă şi răcită, apoi se conservă cu 5 ml cloroform pentru 1 litru soluţie sau 1 g NaOH. Factorul soluţiei se face faţă de o soluţie de bicromat de potasiu 0,1 N;

— tiosulfat de sodiu 0,025 N (N/40) se prepară din soluţia de tiosulfat 0,1 N prin diluare;

— sticle de recoltare cu volum cunoscut de preferinţă sticle speciale Winckler (250—280 ml).

Modul de lucru: pentru oxigenul dizolvat, apa se recoltează în sticle separate şi cu multă grijă ca să nu se aereze în timpul manipulărilor. Sticla se umple complet apoi se pune dopul. Imediat se introduc cu atenţie 2 ml soluţie de sulfat sau clorură manganoasă şi 2 ml amestec alcalin de iodură-azidă. Se pune dopul şi se agită conţinutul flaconului. În prezenţa oxigenului se formează un precipitat brun-roşcat iar în absenţa acestuia precipitatul rămâne alb. După depunerea completă a precipitatului se elimină cu atenţie cca 10 ml din lichidul supernatant şi se adaugă 5 ml H_2SO_4 1 : 3.

Se pune dopul şi se amestecă bine până ce precipitatul se dizolvă complet. Se transvazează conţinutul cantitativ într-un flacon Erlenmayer

și se titrează cu tiosulfat 0,025 N până se obține o coloratie galbenă apoi se adaugă 1 ml amidon și se continuă titrarea până la decolorare completă a culorii albastre a amidonului.

Calcul: $\text{mg } O_2/dm^3 = \frac{V \cdot f \cdot 0{,}2}{V_1 - 4} \cdot 1\,000$

V = ml soluție de tiosulfat de sodiu folosiți la titrare
f = factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,025 B N
0,2 = echivalentul în mg O_2 a unui ml de soluție de tiosulfat 0,025 N
V_1 = cantitatea de apă de analizat recoltată, în ml
4 = cantitatea de reactivi introdusă pentru fixarea oxigenului, în ml.

1.8.8.2. DETERMINAREA DEFICITULUI DE OXIGEN DIN APĂ

Generalități: deficitul de oxigen este diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat în apă în condiții de saturație și cantitatea de oxigen găsită în proba de apă analizată. El are mare importanță în caracterizarea sanitară a unei ape; cu cât deficitul de oxigen este mai mare cu atât nivelul poluării apei este mai crescut și pericolul pentru sănătatea consumatorilor mai ridicat.

Principiul metodei: se face diferența dintre cantitatea de oxigen în condiții de saturare la temperatura apei de analizat și cantitatea de oxigen găsită în apă.

Modul de lucru: cunoscând cantitatea de oxigen dizolvat în apă, determinat mai sus și cantitatea de oxigen în condiții de saturație după tabelul Winckler se determină deficitul de oxigen din apă procentual.

Calcul: $\frac{A \times 100}{B}$

A = diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat la saturație la temperatura apei și cantitatea de oxigen găsită în apă.
B = concentrația în oxigen a apei în condiții de saturație după tabelul lui Winckler la temperatura apei de analizat.

TABELUL WINCKLER

t°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
−2	15,47	15,43	15,38	15,34	15,30	15,25	15,21	15,17	15,13	15,08
−1	15,04	15,00	14,96	14,92	14,88	14,84	14,80	14,78	14,74	14,68
0	14,64	14,60	14,56	14,52	14,48	14,44	14,40	14,36	14,32	14,26
1	14,24	14,20	14,16	14,12	14,08	14,04	14,10	13,97	13,93	13,89
2	13,85	13,81	13,78	13,74	13,71	13,67	13,68	13,68	13,56	13,53
3	13,49	13,49	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,21	13,17
4	13,14	13,11	13,07	13,04	13,01	12,94	12,95	12,91	12,88	12,84
5	12,81	12,78	12,74	12,71	12,68	12,64	12,61	12,58	12,55	12,51
6	12,48	12,45	12,42	12,39	12,36	12,33	12,30	12,24	12,24	12,21
7	12,18	12,15	12,12	12,09	12,06	12,03	12,01	11,98	11,95	11,92
8	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,75	11,73	11,70	11,67	11,65
9	11,62	11,59	11,57	11,54	11,78	11,48	11,46	11,43	11,40	11,38
10	11,35	11,32	11,30	11,27	11,51	11,22	11,20	11,17	11,15	11,12
11	11,10	11,08	11,05	11,03	11,25	10,98	10,96	10,93	10,91	10,88
12	10,86	10,84	10,81	10,79	11,00	10,74	10,72	10,69	10,67	10,65

Continuare TABELUL WINCKLER

t°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
13	10,62	10,60	10,57	10,55	10,76	10,50	10,48	10,46	10,44	10,41
14	10,39	10,37	10,35	10,33	10,53	10,28	10,26	10,24	10,22	10,20
15	10,18	10,16	10,14	10,12	10,31	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99
16	9,97	9,99	9,93	9,91	9,89	9,87	9,84	9,82	9,80	9,97
17	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58
18	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,46	9,43	9,41	9,39
19	9,37	9,35	9,33	9,32	9,30	9,28	9,26	9,23	9,23	9,21
20	9,19	9,17	9,16	9,14	9,12	9,10	9,09	9,07	9,05	9,04
21	9,02	9,00	8,99	8,97	8,95	8,93	8,92	8,90	8,80	8,97
22	8,85	8,83	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	8,70
23	8,68	8,66	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,57	8,55	8,54
24	8,52	8,50	8,48	8,47	8,46	8,44	8,43	8,41	8,40	8,38
25	8,37	8,35	8,34	8,32	8,31	8,29	8,28	8,26	8,25	8,23
26	8,22	8,21	8,19	8,18	8,16	8,15	8,14	8,12	8,11	8,09
27	8,08	8,07	8,05	8,04	8,02	8,01	8,00	7,98	7,97	7,95
28	7,94	7,93	7,90	7,88	7,88	7,84	7,86	7,84	7,83	7,81
29	7,80	7,79	7,76	7,75	7,73	7,72	7,71	7,71	7,70	7,68
30	7,67									

1.8.8.3. DETERMINAREA CERINȚEI BIOCHIMICE DE OXIGEN DIN APĂ (CBO_5)

Generalități: cerința biochimică de oxigen din apă este cantitatea de oxigen consumată de microorganisme într-un anumit interval de timp, pentru descompunerea biochimică a substanțelor organice conținute în apă. Timpul standard stabilit este de 5 zile la temperatura de 20°C. Ea se notează CBO_5^{20}.

Principiul metodei: se determină oxigenul consumat timp de 5 zile de către microorganismele din apă prin diferența dintre cantitatea de oxigen găsită în proba de apă imediat și după 5 zile de la recoltare.

Determinarea CBO_5 se face pe proba de apă diluată și nediluată.

Modul de lucru: determinarea pe proba de apă nediluată. În două sticle cu volum cunoscut se recoltează apa de analizat, în aceleași condiții ca pentru determinarea oxigenului dizolvat. Într-una din sticle se fixează oxigenul (vezi determinarea oxigenului dizolvat) iar cea de a doua sticlă se păstrează la întuneric la temperatura de cca 20°C, timp de 5 zile. În sticla în care s-a fixat oxigenul se efectuează determinarea așa cum s-a arătat la determinarea oxigenului dizolvat. După 5 zile se determină oxigenul dizolvat în cea de a doua sticlă în aceleași condiții ca și pentru prima sticlă.

Calcul: mg $CBO_5/dm^3 = A - B$

A = cantitatea în mg oxigen/dm^3 existent în proba de apă în momentul recoltării

B = cantitatea de oxigen în mg/dm^3 găsit în proba de apă după 5 zile;

determinarea pe proba de apă diluată: într-un balon cotat de 1 000 ml se introduce apa de diluție, aproximativ 3/4 din balon apoi se adaugă apa de analizat în cantitate anumită și se completează la semn cu apa de diluție. Se omogenizează ușor și cu ajutorul unui sifon se umplu 2 sticle Winckler cu volum cunoscut. Într-una din sticle se determină oxi-

genul dizolvat, imediat (vezi determinarea oxigenului dizolvat), iar cea de a doua sticlă se pune la incubat timp de 5 zile, la întuneric şi 20 °C, după care se determină oxigenul dizolvat.

Paralel cu probele se determină CBO_5 pentru apa de diluţie în aceleaşi condiţii ca şi proba. Apa de diluţie nu trebuie să aibă un consum propriu de oxigen mai mare de 0,2 mg/dm³.

Calcul: mg $CBO_5/dm^3 = [(A - B) - (a - b)]D$

A = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm³ determinată în apa de analizat diluată imediat după efectuarea diluţiei;

B = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm³ determinată în apa de analizat diluată, după 5 zile;

a = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm³ din apa de diluţie, determinat imediat după efectuarea diluţiei;

b = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm³ din apa de diluţie, după 5 zile;

D = factorul de diluţie.

Obs.: Ca apă de diluţie se poate folosi apa de robinet declorinată sau apa bazinului receptor. Apa de diluţie înainte de a se folosi trebuie saturată cu oxigen prin aerare timp de 24 ore cu agitator magnetic sau prin vânturare de 30—40 ori.

Diluţiile se fac în aşa fel încât la sfârşitul perioadei de 5 zile să mai existe cel puţin 2 mg O/dm³.

— Valoarea CBO_5 prin metoda diluţiilor este cu atât mai mare cu cât factorul de diluţie a fost mai mare. Aceasta se explică atât prin eroarea de diluţie cât şi prin faptul că prin diluţie se înlătură inhibiţia reacţiilor biologice.

1.8.8.4. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR OXIDABILE DIN APĂ (CCO)

Generalităţi: substanţele oxidabile din apă, sau consumul chimic de oxigen (CCO) sunt substanţele ce se pot oxida atât la rece cât şi la cald, sub acţiunea unui oxidant. Oxidabilitatea reprezintă cantitatea de oxigen echivalentă cu consumul de oxidant. Substanţele organice sunt oxidate la cald iar cele anorganice la rece. Substanţele organice din apă pot avea o proveninţă telurică sau prin poluare, caz în care concentraţia lor variază brusc. Creşterea cantităţii de substanţe organice în apă sau apariţia lor la un moment dat este sinonimă cu poluarea apei cu germeni care întovărăşesc de obicei substanţele organice. În orice caz prezenţa lor în apă favorizează persistenţa timp îndelungat a germenilor, inclusiv a celor patogeni.

1.8.8.4.1. METODA CU PERMANGANAT DE POTASIU

Principiul metodei: permanganatul de potasiu oxidează substanţele organice din apă în mediu acid şi la cald, iar permanganatul rămas în exces se determină cu acid oxalic.

$$2MnO_4K + 5C_2O_4H_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Reactivi: — permanganat de potasiu, soluţia 0,01 N se prepară din 0,316 g permanganat de potasiu din mojarat, care se dizolvă în câţiva ml

de apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată ;

— acid oxalic soluţie 0,01 N 0,6303 g ; acid oxalic se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 5 ml H_2SO_4 1 : 3 şi se completează până la semn cu apă bidistilată ;

— acid sulfuric 1 : 3 diluat cu apă bidistilată şi tratat la rece cu câteva picături de permanganat de potasiu până la apariţia culorii slab roz ;

— hidroxid de sodiu 30%.

Modul de lucru : a) *în cazul unui conţinut de cloruri în apă sub 300 mg/dm³* ; 100 ml apă de analizat se introduc într-un flacon Erlenmayer pregătit în prealabil fără urme de substanţe organice, peste care se adaugă 5 ml H_2SO_4 1 : 3 şi 10 ml permanganat de potasiu exact măsuraţi. Se fierbe pe sită exact 10′ din momentul când începe fierberea. Se îndepărtează vasul de pe sită şi se adaugă în soluţia fierbinte 10 ml acid oxalic exact măsuraţi. Soluţia decolorată se titrează cu permanganat de potasiu până la apariţia coloraţiei slab roz persistentă.

Calcul : $\text{mg } MnO_4K/dm^3 = \frac{(V + V_1)f - V_2 \cdot 0{,}316 \cdot 1\,000}{V_3}$

V = cantitatea în ml de permanganat de potasiu adăugată iniţial în probă ;

V_1 = ml de permanganat de potasiu 0,01 N folosiţi la titrarea probei ;

V_2 = ml de acid oxalic adăugaţi în probă pentru decolorare ;

f = factorul soluţiei de permanganat de potasiu ;

0,316 = echivalentul în mg permanganat de potasiu a unui ml de soluţie de MnO_4K 0,01 N ;

V_3 = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

b) *în cazul unui conţinut de cloruri în apă peste 300 mg/dm³* — 100 ml apă de analizat se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 0,5 ml hidroxid de sodiu 30% şi 10 ml permanganat de potasiu exact măsuraţi. Se fierbe exact 10′ direct pe sită, din momentul când a început fierberea. Se lasă apoi să se răcorească aproximativ la 70°C şi se adaugă în probă 5 ml H_2SO_4 1 : 3 şi 10 ml acid oxalic 0,01 N exact măsuraţi. Se titrează cu permanganat de potasiu până când lichidul incolor a căpătat tenta slab roz.

Calcul : acelaşi ca la punctul a.

Obs. : vasele în care se face determinarea trebuie pregătite în felul următor : după ce au fost bine spălate cu amestec sulfocromic şi detergenţi, apoi clătite cu apă de robinet şi apă distilată se introduc în vas 50 ml apă bidistilată 5 ml H_2SO_4 1 : 3, 10 ml permanganat de potasiu şi 2—3 bucăţi de piatră ponce. Se fierbe 10 minute apoi se aruncă conţinutul. Se mai clăteşte de 2 ori cu apă bidistilată, se acoperă cu un manşon de hârtie şi se foloseşte numai pentru determinarea substanţelor organice ;

— pentru a exprima rezultatul de mai sus în mg oxigen/dm³ se înmulţeşte cu 0,25 ;

— factorul soluţiei de permanganat 0,01 N se stabileşte faţă de soluţia de acid oxalic 0,01 N.

1.8.8.4.2. METODA CU BICROMAT DE POTASIU

Principiul metodei: substanţele oxidabile din apă sunt oxidate de bicromat de potasiu în mediu de acid sulfuric, la cald, iar excesul de bicromat este titrat cu sare Mohr în prezenţa feroinei ca indicator.

Reactivi şi material necesar:

— acid sulfuric d = 1,84;

— sulfat de argint cristalizat;

— soluţie indicator de feroină: 1,485 g 1—10 ortofenantrolină şi 0,695 g sulfat feros ($SO_4Fe \cdot 7H_2O$) se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— bicromat de potasiu soluţie 0,25 N: 12,2588 g bicromat de potasiu uscat la 105° timp de 2 ore, se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml. Se diluează până la semn cu apă bidistilată;

— sulfat feroamoniacal (sare Mohr) 0,25 N: 98 g sulfat feroamoniacal [$Fe(SO_4)_2\ (NH_4)_2 \cdot 6H_2O$] se dizolvă în câţiva ml apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 20 ml H_2SO_4 conc., se răceşte şi se completează apoi până la semn cu apă bidistilată. Această soluţie se standardizează faţă de soluţia de bicromat de potasiu astfel: 25 ml soluţie de bicromat 0,25 N se introduc într-un flacon Erlenmayer de 250 ml, se adaugă 20 ml H_2SO_4 conc. se lasă să se răcească şi se diluează de cca 3 ori cu apă. Se titrează cu soluţie de sare Mohr în prezenţa a 2—3 picături de feroină, virajul se obţine de la galben la roşu, trecând prin nuanţa de verde.

$$\text{Normalitatea} = \frac{\text{ml bicromat de potasiu} \times 0{,}25}{\text{ml sare Mohr folosiţi la titrare}}$$

— un refrigerent cu reflux.

Modul de lucru: 50 ml apă de probă se introduc într-un balon cu fundul rotund de 250 ml peste care se adaugă 25 ml bicromat de potasiu 0,25 N şi 75 ml H_2SO_4 conc. adăugaţi cu grijă, 2 bucăţi de piatră ponce şi 1 g Ag_2SO_4 cristale. Se ataşează balonul la refrigerentul cu reflux şi se fierbe timp de 2 ore. Se răceşte balonul, se diluează cantitatea de cca 3 ori cu apă bidistilată şi se titrează excesul de bicromat de potasiu cu soluţie de sare Mohr în prezenţa a 2—3 picături de feroină. Paralel cu proba se face un blanc care se prelucrează în aceleaşi condiţii folosind însă apă bidistilată.

$$\textit{Calcul:}\ \text{CCO}\ \text{mg/dm}^3 = \frac{[(a - b) \cdot \text{normalitatea sării Mohr} \times 8\,000] - C}{V}$$

a = ml soluţie sare Mohr folosiţi pentru titrarea probei martor;

b = ml soluţie sare Mohr folosiţi la titrarea probei;

C = corecţia pentru cloruri care se calculează (mg/dm^3 cloruri × × 0,23);

V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

Obs.: se introduce în formulă corecţia pentru clor numai în cazul când nu s-a adăugat sulfat de argint în proba de apă, care are rolul de a îndepărta clorurile care interferă determinarea.

1.8.8.5. DETERMINAREA AZOTULUI ORGANIC DIN APĂ

Generalități : azotul organic este azotul provenit de la compușii biologici (proteine, peptide, aminoacizi).

Principiul metodei : mineralizarea azotului organic, după îndepărtarea azotului amoniacal și determinarea lui prin titrare sau colorimetric, sub formă de amoniac.

Reactivi : — apa bidistilată lipsită de amoniac se prepară din apă distilată în care s-au adăugat câteva picături de brom, se lasă în repaus 12 ore și apoi se redistilează în prezența de permanganat de potasiu și acid sulfuric (2-3 cristale de permanganat și 5 ml H_2SO_4 conc. pentru 2 litri de apă). Primii 50 ml de apă bidistilată se aruncă ;

— acid sulfuric conc. și 0,02 N ;

— soluție de hidroxid de sodiu-tiosulfat de sodiu : 500 g NaOH și 25 g tiosulfat de sodiu se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată ;

— amestec catalizator : 4 părți sulfat de potasiu și o parte sulfat de cupru se mojarează împreună ;

— indicator mixt : se amestecă 2 volume roșu de metil soluție 0,2% în alcool cu un volum albastru de metilen, soluție 0,02% în alcool ;

— acid boric 2% ;

— soluție tampon de fosfați pentru pH = 7,4 : se cântăresc 14,3 g KH_2PO_4 și 68,8 g K_2HPO_4, se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează apoi la semn cu apă bidistilată ;

— roșu de bromfenol : 0,1 g roșu de bromfenol se dizolvă în 9,75 ml NaOH 0,02 N într-un balon cotat de 250 ml și se completează la semn cu apă bidistilată ;

— hidroxid de sodiu, soluție 0,02 N ;

— fenolftaleină 0,5% în alcool 50%.

Modul de lucru : într-un balon Kjeldahl se introduce o anumită cantitate de apă de analizat în funcție de concentrația aproximativă de azot organic astfel :

250 ml apă de analizat pentru un conținut de 0,10 mg/dm³ ;
100 ml apă de analizat pentru un conținut de 10—20 mg/dm³ ;
50—100 ml apă de analizat pentru un conținut de 25 mg/dm³ ;
20—30 ml apă de analizat pentru un conținut de 50 mg/dm³.

Se diluează proba la 300 ml cu apă bidistilată, se neutralizează la pH = 7 în prezența roșului de bromfenol (viraj roșu) și se adaugă 25 ml soluție tampon de fosfați pentru a aduce la pH = 7,4. Se fierbe proba până la îndepărtarea amoniacului (se încearcă o porțiune de distilat cu reactivul Nessler).

Conținutul rămas în Kjeldahl se mineralizează în prezența a 20 ml H_2SO_4 conc. și 5 g amestec catalizator, se pune o pâlnie în gâtul balonului și se montează înclinat. La început balonul se încălzește la flacără mică apoi flacăra se mărește încetul cu încetul. Mineralizarea se continuă până ce lichidul devine complet clar, continuându-se mineralizarea încă 20'—30'. După răcire la temperatura camerei, se diluează până la 300 ml cu apă

bidistilată, se adaugă 2—3 bucăţi de piatră ponce şi apoi se distilează folosind un aparat de distilare tip Parnas Wagner. Distilatul se prinde într-un vas de titrare în care s-au introdus 50 ml acid boric şi 0,5 ml amestec de indicatori. În timpul distilării capătul refrigerentului trebuie să fie introdus în acidul boric din vasul de titrare. Prin pâlnia aparatului se introduce soluţia de hidroxid de sodiu-tiosulfat de sodiu, până ce mineralizatul devine roşu, în prezenţa fenolftaleinei ca indicator.

Se distilează până când volumul din vasul de titrare atinge aproape 200 ml. Se scoate capătul refrigerentului din lichid, se spală cu apă bidistilată şi apoi se titrează distilatul cu H_2SO_4 0,02 N până ce indicatorul virează de la violet la albastru-gri.

Paralel se lucrează şi un martor în aceleaşi condiţii ca proba.

$$Calcul: \text{ mg N organic/dm}^3 = \frac{(V_1 - V_2)\, f\, 2{,}8}{V} \times 1\,000$$

V_1 = ml H_2SO_4 0,02 N folosiţi la titrarea probei;
V_2 = ml H_2SO_4 0,02 N folosiţi la titrarea martorului;
f = factorul soluţiei de H_2SO_4 0,02 N;
2,8 = echivalentul în mg azot a unui ml de H_2SO_4 0,02 N;
V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

Obs.: determinarea azotului organic se face foarte repede după recoltarea probei de apă pentru a nu surveni modificări în concentraţia acestui element.

1.3.3.6. DETERMINAREA AZOTULUI TOTAL DIN APĂ

Generalităţi: azotul total din apă este format din azotul organic şi azotul mineral (amoniac, nitriţi, nitraţi.)

Principiul metodei: azotul din apă este mineralizat cu acid sulfuric concentrat şi transformat în sulfat de amoniu care este distilat în mediul alcalin.

Reactivi: — acid sulfuric concentrat (d = 1,84);
— hidroxid de sodiu 50%;
— amestec catalizator: 4 părţi sulfat de potasiu şi o parte sulfat de cupru, se mojarează împreună;
— acid sulfuric 0,01 N;
— hidroxid de sodiu 0,01 N;
— roşu de metil, indicator 0,1%.

Modul de lucru: o cantitate de apă de analizat în funcţie de conţinutul în azot (vezi determinarea azotului organic) se introduce într-un balon Kjeldahl, se adaugă 10 ml acid sulfuric conc. şi 5 g amestec catalizator, se mineralizează direct pe sită la început la foc mic apoi la o flacără mai mare. Mineralizarea se continuă până ce lichidul devine complet clar. Se lasă să se răcească. Se adaugă în balonul Kjeldahl cca. 100 ml apă bidistilată şi se trece conţinutul cantitativ în balonul de distilare. Se adaugă hidroxid de sodiu până ce mineralizatul devine roşu în prezenţa fenolftaleinei ca indicator. Distilatul este prins în 40 ml H_2SO_4 0,01 N măsuraţi exact. În timpul distilării, capătul refrigerentului trebuie să se

menţină în soluţie de acid sulfuric. După distilare (vezi distilarea amoniacului) se titrează excesul de acid sulfuric cu hidroxid de sodiu 0,01 N în prezenţa a 2—3 picături de roşu de metil.

Calcul: vezi determinarea amoniacului — metoda distilării.

1.8.8.7. DETERMINAREA AMONIACULUI DIN APĂ

Generalităţi: amoniacul rezultă în apă din degradarea incompletă a substanţelor organice care conţin azot sau poate proveni de asemenea din sol. El reprezintă primul stadiu de descompunere al substanţelor organice cu conţinut de azot în molecula lor şi de aceea ne indică o poluare recentă (ore-zile) şi în consecinţă foarte periculoasă.

1.8.8.7.1. METODA COLORIMETRICĂ FĂRĂ DISTILARE

Principiul metodei: amoniacul formează cu reactivul Nessler un complex colorat în galben de iodură de oximercur-amoniu ce se poate colorimetra

$$2[HgI_4]K_2 + NH_3 + {}_3KOH \longrightarrow O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2I + {}_7IK + 2H_2O$$

Reactivi: — apă bidistilată lipsită de amoniac (vezi determinare azotului organic);

— reactiv Nessler (vezi determinarea amoniacului din aer);

— amestec alcalin: 10 g carbonat de sodiu şi 10 g hidroxid de sodiu se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un cilindru gradat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluţia etalon stoc pentru amoniac: 0,2972 g clorură de amoniu uscată în prealabil la 100°C se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie corespunde la 1 mg NH_4^+

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc care se diluează de 100 ori;

1 ml din această soluţie corespunde la 0,010 mg NH_4^+

— sare Seignette (tartrat de sodiu şi potasiu): 392 g sare Seignette ($NaK\ C_4H_4O_6 . 4H_2O$) se dizolvă în 784 ml NaOH 20%. Se amestecă bine şi după două ore se poate folosi fără a se agita flaconul.

Modul de lucru: pentru determinarea calitativă, se iau 10 ml apă de analizat într-o eprubetă şi se adaugă 2—3 picături de reactiv Nessler. Apariţia unei coloraţii galbenă ne indică prezenţa amoniacului. Dacă amoniacul este prezent se trece la determinarea cantitativă: 100 ml apă de analizat se introduc într-un cilindru cu dop şi se adaugă 1 ml amestec alcalin şi se agită. Se lasă 12 ore la rece. Se iau din supernatant 50 ml într-un tub colorimetric, se adaugă 2 ml sare Seignette şi 2 ml reactiv Nessler, se agită şi se lasă în repaus 10'. Intensitatea culorii se citeşte

la spectrofotometru la lungimea de undă de 425 nm în cuva de 1 cm drum optic. Valoarea extincției probei se interpolează pe curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Conc. în NH_4^+/dm³	*mg*	*0*	*0,05*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*0,6*	*0,8*	*1,0*
Soluție etalon, de lucru	ml	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Apă bidistilată	ml	50	49,75	49,5	49,0	48,0	47,0	46,0	45,0
Sare Seignette	ml	câte 2 ml							
R. Nessler	ml	câte 2 ml							

Se lasă 10' să se dezvolte culoarea, apoi se citește la spectrofotometru în aceeași condiții ca și proba. Se trasează curba.

Obs.: dacă proba de apă nu are un grad de mineralizare prea mare, nu se mai tratează cu amestec alcalin.

În loc de sare Seignette se poate folosi o picătură de E.D.T.A. preparat astfel: 50 g etilendiamintetraacetat de sodiu se dizolvă în aproximativ 60 ml apă bidistilată care conține 10 g NaOH. Pentru dizolvarea completă se încălzește pe baia de apă, se răcește la temperatura camerei și se completează volumul până la 100 ml apă bidistilată.

Întocmirea unei scări colorimetrice stabile

Scara colorimetrică folosind clorura de amoniu nu se păstrează mult timp și pentru condiții de teren se indică prepararea unei scări mai stabile.

Reactivi: soluție de cromat-cobalt = 0,055 g cromat de potasiu și 0,800 g azotat de cobalt se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 500 ml. Se adaugă 5 ml HCl concentrat și se completează volumul la semn cu apă bidistilată.

Culoarea acestei soluții corespunde la 1 mg NH_4/dm³.

Scara de etalonare se întocmește după următoarea schemă:

Conc. corespunzătoare în NH_4^+/dm³	*mg*	*0*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*0,6*	*0,8*	*1,0*
Soluția etalon cromat-cobalt	ml	3	8,1	13,2	23,4	33,6	43,8	54
Apă bidistilată	ml	51	45,9	40,8	30,6	20,4	10,2	0

Proba de apă tratată ca mai sus de compară vizual cu această scară de talonare.

Obs.: scara poate fi folosită maximum un an dacă se păstrează la întuneric și în tuburi bine închise.

Probele de apă care conțin amoniac peste 1,0 mg/dm³ se diluează.

1.8.8.7.2. DETERMINAREA AMONIACULUI PRIN METODA DISTILĂRII

Principiul metodei: recuperarea amoniacului din probele de apă prin distilare se face la pH = 7,4 pentru a inhiba hidroliza compuşilor cu azot. Determinarea amoniacului se face fie volumetric, fie colorimetric dacă conţinutul amoniacului este sub 5 mg/dm³.

Reactivi şi material necesar: — apă bidistilată lipsită de amoniac (vezi metoda directă pentru amoniac);

— soluţie tampon de fosfaţi: 14,3 g KH_2PO_4 şi 9,15 g $K_2HPO_4.3H_2O$, se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează la semn cu apă bisdistilată;

— acid sulfuric 0,1 N;

— NaOH 0,1 N;

— roşu de metil, soluţie 0,1%;

— piatră ponce;

— soluţie etalon de clorură de amoniu preparată ca la metoda directă fără distilare.

Metoda distilării se aplică dacă în apă există concentraţii mari de cloruri sau substanţe organice.

Modul de lucru: pentru curăţirea aparatului se distilă 200 ml apă bidistilată. Se introduc apoi în balonul de distilare 500 ml apă de analizat, 10 ml soluţie tampon de fosfaţi şi 2—3 bucăţi de piatră ponce. Distilatul se prinde într-un vas de titrare în care se află 50 ml H_2SO_4 0,1 N. Se distilă aproximativ 150 ml. În tot timpul distilării capătul refrigerentului este introdus în lichidul în care se prinde distilatul. Excesul de acid sulfuric se titrează cu soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 N în prezenţa a 2—3 picături de roşu de metil.

Calcul: $\text{mg } NH_4^+/dm^3 = \frac{(V - V_1)f \cdot 1{,}8}{V_2} \cdot 1\,000$

V = ml hidroxid de sodiu 0,1 N folosiţi pentru neutralizarea a 50 ml H_2SO_4 0,1 N;

V_1 = ml hidroxid de sodiu 0,1 N folosiţi pentru neutralizarea excesului de H_2SO_4 0,1 N;

f = factorul soluţiei de hidroxid de sodiu 0,1 N;

1,8 = echivalentul în mg NH_4^+ al unui ml de hidroxid de sodiu 0,1 N;

V_2 = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

1.8.8.7.3. DETERMINAREA AMONIACULUI PRIN METODA COLORIMETRICĂ

Distilatul se aduce cu apă bidistilată la un anumit volum din care se iau 50 ml într-un tub colorimetric, se neutralizează excesul de acid sulfuric cu hidroxid de sodiu folosind hârtie indicatoare de pH, apoi se adaugă 2 ml sare Seignette şi se procedează în continuare ca la metoda fără distilare.

Obs.: probele de apă care conţin calciu peste 250 mg/dm³ sunt tratate cu 40 ml soluţie tampon de fosfaţi şi apoi se ajustează pH-ul la 7,4 cu acid sau o bază.

Uneori nitriţii pot proveni şi din reducerea nitraţilor în prezenţa unei flore reducătoare şi a unei temperaturi a mediului mai ridicate (vara).

1.8.8.8. DETERMINAREA NITRIŢILOR (NO_2^-) DIN APĂ

Metoda 1

Principiul metodei: nitraţii reacţionează cu sulfanilamida în mediul acid rezultând o sare de diazoniu care cuplată cu N-(1-naftil) etilen-diamina hidroclorică formează un compus colorat în roşu.

Reactivi:

— apa bidistilată lipsită de nitriţi cu care se prepară toţi reactivii şi soluţia etalon de nitriţi;

— sulfanilamida, soluţii 1%: se dizolvă 1 g sulfanilamida (sulfamida albă) ($NH_2-C_6H_4-SO_2-NH_2$) într-un amestec de 10 cm³ HCl conc. (d = 1,19) şi 60 cm³ apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul până la 100 cm³ cu apă bidistilată;

— N-(1-naftil)-etilendiamidă hidroclorică, soluţie: se dizolvă 0,1g N-(1-naftil)-etilendiamină hidroclorică ($C_{10}H_7-NH-CH_2-CH_2-NH_2 \cdot 2HCl$) în 100 cm³ apă bidistilată. Se păstrează în sticlă brună la rece maximum o lună, sau până ce s-a colorat în brun puternic.

— Etalon pentru nitriţi, soluţie stoc: se cântăresc 0,15 g azotit de sodiu ($NaNO_2$) sau 0,1850 g azotit de potasiu (KNO_2) uscat în prealabil timp de 2 ore la 105°C, şi se dizolvă într-un balon cotat de 100 cm³, cu apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul până la semn cu apă bidistilată.

1 cm³ din această soluţie conţine 1 mg NO_2.

— Soluţia etalon de lucru: din soluţia etalon stoc se ia 1 cm³ şi se introduce într-un balon de 1000 cm³, se completează volumul cu apă bidistilată până la semn.

1 cm³ din această soluţie conţine 0,001 mg NO_2/dm³.

Soluţia etalon de lucru se prepară extemporaneu.

Modul de lucru: se măsoară 50 cm³ din apa de analizat sau o alicotă dacă apa conţine peste 0,5 mg NO_2/dm³ şi se diluează până la 50 cm³ cu apă bidistilată. Se adaugă 1 cm³ soluţie de sulfanilamida 1%, se agită şi se lasă 1 minut să reacţioneze. Se adaugă apoi 1 cm³ soluţie de N-(1-naftil)-etilendiamină se agită din nou şi se lasă în repaus 20 minute pentru dezvoltarea culorii. Intensitatea culorii obţinute se citeşte la un spectrofotometru la lungimea de undă de 540 nm folosind cuva de 1 cm drum optic.

Valoarea obținută se raportează la scara de etalonare — care se întocmește astfel:

Sol. etalon de lucru cm³	*0*	*0,5*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*4,0*	*5,0*	*10,0*	*20,0*
Apă bidistilată cm³	50	49,5	49,0	48,0	47,0	46,0	45,0	40,0	30,0
Sulfanilamida 1 cm³	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Se lasă un minut să reacționeze								
N-(1 naftil)-etilen diamina, cm³	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Conc., în mg NO_2/dm³	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,20	0,40

Se lasă să reactiveze 20 minute apoi se citește extincția în aceleași condiții ca și proba. Cu valorile obținute se trasează curba de etalonare inserând pe abscisă concentrația în mg NO_2/dm³ apă și pe ordonată extincția pentru fiecare concentrație.

Metoda II

Principiul metodei: nitriții reacționează cu acidul sulfanilic în mediul acid rezultând o sare de diazoniu care cuplată cu 2 nalfilamina formează un compus azoic colorat în roșu.

Reactivi:

— α naftilamina, soluție acetică: 1 g × naftilamina se dizolvă în 50 cm³ apă bidistilată la cald. Se filtrează într-un balon cotat de 200 cm³ și se aduce la semn cu acid acetic 30%;

— soluția acetică de acid sulfanilic: 1,6 g acid sulfanilic se dizolvă în 100 cm³ acid acetic 30%

— soluție etalon stoc pentru nitriți: aceeași ca la metoda I

— soluția etalon de lucru: 0,5 cm³ din soluția etalon stoc se diluează până la 1000 cm³ cu apă bidistilată

1 cm³ din această soluție conține 0,0005 mg NO_2/dm³.

Modul de lucru: într-o eprubetă se introduc 10 cm³ apă de analizat în care se adaugă 0,5 cm³ soluție acetică de α-naftilamina și 0,5 cm³ de soluție acetică de acid sulfanilic. Se agită după fiecare adăugare de reactiv și se lasă apoi în repaus 20 minute pentru dezvoltarea culorii. În continuare se procedează ca la metoda I.

Scara de etalonare:

Scara de etalonare se prepară după schema de mai jos:

Sol. etalon de lucru, cm³	*0*	*0,1*	*0,2*	*0,3*	*0,4*	*0,6*	*1,0*	*1,5*	*2,0*
Apă bidistilată, cm³	10	9,9	9,8	9,7	9,6	9,4	9,0	8,5	8,0
α naftilamină cm³	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acid sulfanilic cm³	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Conc. în mg NO_2/dm³	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,030	0,050	0,075	0,100

Se lasă să reactiveze 20 minute şi apoi se citeşte extincţia la lungimea de undă de 540 nm utilizând cuva de 1 cm drum optic.

Cu valorile obţinute se trasează curba.

Calcul:

$$\text{mg } NO_2/dm^3 \text{ apă} = \frac{C \cdot 50}{V} \text{ în cazul primei metode}$$

în care: C = concentraţia în mg NO_2 citită pe curba de etalonare
V = volumul de apă de analizat luat în lucru, exprimat în cm^3

$$\text{mg } NO_2/dm^3 \text{ apă} = \frac{C \cdot 10}{V} \text{ în cazul metodei a II-a}$$

în care: C = concentraţia în mg NO_2 citită pe curbă
V = volumul de apă luat în lucru, exprimat în cm^3.

1.8.8.9. DETERMINAREA FOSFAŢILOR DIN APĂ

Generalităţi: fosfaţii provin în apă prin poluare cu ape reziduale industriale, cu pesticide şi îngrăşăminte şi cu detergenţi. Favorizează eutrofizarea bazinelor naturale prin rolul pe care-l au în dezvoltarea algelor.

Principiul metodei: fosfaţii reacţionează cu molibdatul de amoniu formând fosfomolibdatul de amoniu care în prezenţa unui reducător dă naştere la un complex colorat în albastru, colorimetrabil.

$$H_3PO_{412} + 12MoO_4(NH_4)_2 + {}_{21}NO_3H \rightarrow \underset{\text{galben}}{PO_4(NH_4)_3 \cdot 12MoO_3} + {}_{21}(NH_4)NO_3 + 12H_2O$$

$$PO_4(NH_4)_3 \cdot {}_{12}MoO_3 \xrightarrow{\text{reducere}} \underset{\text{(albastru)}}{(MoO_2)_2 \cdot MoO_4} \text{ Molibdatul de molibden}$$

Interferenţe: siliciul dă aceeaşi reacţie cu molibdatul de amoniu care se îndepărtează prin insolubilizare.

Reactivi: — reactivul sulfomolibdenic: 5 g molibdat de amoniu se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 3 ml H_2SO_4 care se completează la semn cu apă bidistilată. Se prepară extemporaneu;

— acid azotic conc;

— acid sulfuric conc;

— soluţia etalon stoc de fosfat: 1,432 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4) se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, se completează apoi la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 1 mg PO_4^{3-};

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori.

1 ml din această soluție conține 0,01 mg PO_4^{3-}.

— soluția reducătoare: 0,1 g acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, 0,6 g sulfit de sodiu anhidru și 6 g metabisulfit de sodiu, totul se dizolvă în apă într-un balon cotat de 50 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se păstrează la rece și întuneric timp de 5 luni.

Modul de lucru: îndepărtarea siliciului din apă: se iau 50 ml de apă de analizat, se evaporă la sec pe baia de apă, iar reziduul se reia cu 0,5 ml acid azotic conc. și se evaporă din nou. Se adaugă 20 ml apă bidistilată și se filtrează în altă capsulă spălând de câteva ori capsula în care s-a evaporat și filtrul cu apă bidistilată. Filtratul se evaporă din nou pe baia de apă în prezența a 5—6 picături de acid azotic conc. Reziduul se reia cca. 20 ml apă bidistilată în care s-au adăugat 5—6 picături de acid sulfuric conc. Se filtrează într-un tub colorimetric de 50 ml spălând capsula și filtrul cu apă bidistilată și se completează la semn cu apă bidistilată. Se adaugă 3,5 ml molibdat de amoniu și 1,5 ml soluție reducătoare, și se lasă în repaus 5' pentru apariția culorii. Extincția se citește la spectrofotometru la lungimea de undă de 640 nm în cuva de 1 cm drum optic.

Valoarea extincției probei se raportează la curba de etalonare întocmită după următoarea schemă:

Conc. PO_4^{3-} g/dm³	*mg*	*0*	*0,05*	*0,1*	*0,2*	*0,3*	*0,4*	*0,5*	*1,0*	*2,0*	*5,0*
Soluția etalon	ml	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	5,0	10	25
Apă bidistilată	ml	50	49,75	49,5	49	48,5	48	47,5	45	40	25
Sol. molibdat	ml	câte 3,5 ml									
Sol reducătoare	ml	câte 1,5 ml									

După fiecare adăugare de reactiv se agită tuburile apoi se lasă în repaus 5' după care se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 640 și cuva de 1 cm. Se trasează curba de etalonare.

1.8.8.9.1. METODA RAPIDĂ DE DETERMINARE A FOSFAȚILOR DIN APĂ

Principiul metodei: același ca pentru determinarea fosfaților din apă.

Reactivi: — acid molibdenic: — 9,15 g molibdat de amoniu $[MoO_4(NH_4)_2 \cdot 4H_2O]$ se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml, în 700 ml apă bidistilată. Se adaugă 1,5 g azotat de bismut $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ dizol-

vat în 91 ml acid azotic conc. Se amestecă şi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată. Soluţia e stabilă 10 luni;

— reactivul acid: 1,5 g azotat de bismut [$(NO_3)_3Bi \cdot 5H_2O$] dizolvat în 91 ml acid azotic conc. şi se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată;

— soluţia reducătoare: 0,75 g acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, 41,92 g sulfit de sodiu anhidru şi 69,85 g metabisulfit de sodiu care se prepară astfel: acidul 1-amino-2-naftol-4-sulfonic se mojarează cu porţiuni mici de sulfit de sodiu. Metabisulfitul se dizolvă în 600 ml apă bidistilată în care se adaugă şi amestecul mojarat. Se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată. Soluţia se păstrează la rece şi întuneric 4 luni;

— soluţia etalon stoc pentru fosfaţi, aceeaşi folosită la metoda anterioară;

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 1 000 ori. 1 ml din această soluţie conţine 1 μg PO_4.

Modul de lucru: se iau 2 eprubete şi se introduc în fiecare câte 5 m apă de analizat. În prima eprubetă se adaugă 2 ml reactiv acid şi în cea de a doua 2 ml de acid molibdenic. Se încălzesc ambele eprubete până la dezvoltarea maximă a culorii galbene (aproximativ 5') în cea de a doua eprubetă. Se adaugă apoi în fiecare eprubetă câte 10 ml apă bidistilată şi se răcesc repede. Se adaugă 0,5 ml soluţie reducătoare în ambele eprubete, se amestecă şi după 5' se citeşte extincţia la proba din eprubeta a doua faţă de prima eprubetă care este martorul, la spectrofotometru la lungimea de undă de 690 nm şi cuva de 1 cm. Valoarea extincţiei se interpolează pe curba de etalonare şi se obţine concentraţia în mg PO_4/dm^3 apă.

Curba de etalonare se întocmeşte după următoarea schemă:

Conc. în PO_4^{3-} /dm³	*mg*	*0*	*0,01*	*0,02*	*0,04*	*0,10*	*0 20*	*0,40*	*1,0*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Apă bidistilată	ml	5	4,95	4,9	4,8	4,5	4,0	3,0	0
Acid molibdenic	ml	câte 2 ml							
		se încălzesc 5' pe baie							
Apă bidistilată	ml	câte 10 ml							
		se răcesc probele brusc							
Soluţie reducătoare	ml	câte 0,5 ml							

Se lasă în repaus 5' apoi se citesc în aceleaşi condiţii ca şi proba de apă. Se trasează curba.

Obs.: siliciul, cromaţii, fluorurile, nitriţii, bariul şi stronţiul nu interferă determinarea în aceste condiţii.

1.8.8.10. DETERMINAREA HIDROGENULUI SULFURAT DIN APĂ

Generalități: hidrogenul sulfurat ne dă indicații asupra lipsei oxigenului din apă și apariției proceselor anaerobe.

1.8.8.10.1. METODA VOLUMETRICĂ

Principiul metodei: — dozarea excesului de iod dintr-o soluție titrată de iod după reacția iodului cu hidrogenul sulfurat și cu sulfurile prezente în apă.

$$Zn(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow ZnS + {}_2CH_3COOH$$
$$ZnS + {}_2HCl \rightarrow H_2S + ZnCl_2$$
$$H_2S + I_2 \rightarrow {}_2HI + S$$
$${}_2S_2O_3Na_2 + I_2 \rightarrow S_4O_6Na_2 + {}_2INa$$

Reactivi: soluția de iod 0,025 N: 20 g iodură de potasiu se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată apoi se adaugă 3,175 g iod exact cântărit. După dizolvarea completă a iodului se diluează soluția până la 1 000 ml cu apă bidistilată. Factorul soluției de iod se face de o soluție de tiosulfat de aceeași normalitate folosind amidonul ca indicator;

— soluția de tiosulfat de sodiu 0,025 N se prepară din soluția de tiosulfat de sodiu 0,1 N diluată de 4 ori (vezi determinarea oxigenului dizolvat);

— soluție de amidon (vezi determinarea oxigenului dizolvat);

— acetat de zinc, soluție 20% sau acetat de cadmiu 10%;

— HCl (d = 1,18).

Modul de lucru: într-o sticlă cu volum cunoscut se recoltează proba de analizat, având grijă să nu se aereze. Se pune dopul. Se adaugă imediat 5 ml acetat de zinc pentru 200 ml apă, se omogenizează conținutul sticlei după ce s-a închis bine cu dopul. Operațiunea de mai sus se face la locul de recoltare a apei.

În laborator din proba cu precipitatul sedimentat, se îndepărtează cca. 20 ml din supernatant și se introduc 15 ml soluție de iod 0,025 N și 5 ml HCl conc. Se lasă să reacționeze 20' la întuneric, iar excesul de iod se titrează cu soluție de tiosulfat 0,025 N în prezența de amidon ca indicator.

Calcul: $\text{mg } H_2S = \frac{(V \cdot f - V_1 f_1) \cdot 0{,}4235}{V_2 - 5} \times 1\,000$

V = ml soluție de iod 0,025 N introduși în probă;

f = factorul soluției de iod 0,025 N;

V_1 = ml soluție de tiosulfat 0,025 N folosiți la titrarea excesului de iod;

f_1 = factorul soluției de tiosulfat 0,025 N;

V_2 = volumul sticlei în care s-a făcut recoltarea probei de apă de analizat în ml;

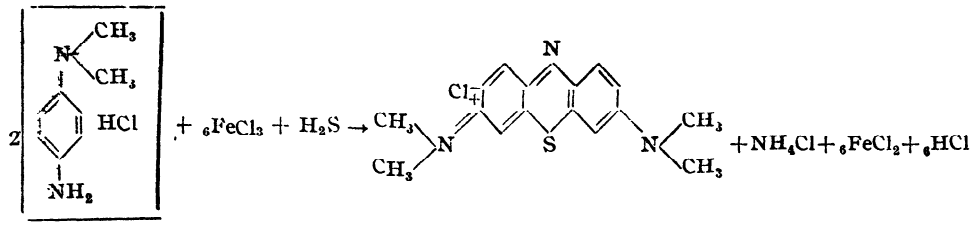
5 = cantitatea de acetat de zinc introdusă pentru fixarea hidrogenului sulfurat, în ml;

0,4235 = echivalentul în mg H_2S a unui ml soluție de tiosulfat 0,025 N.

Obs.: dacă după ce au trecut cele 20' proba a rămas complet decolorată, se mai adaugă soluție de iod până ce culoarea probei devine galbenă.

1.8.8.10.2. METODA COLORIMETRICĂ

Principiul metodei: hidrogenul sulfurat reacționează cu para-aminodimetilanilina și clorura ferică și formează un complex colorat în albastru, albastru de metilen.



albastru de metilen

Reactivi: — soluție de iod 0,025 N (vezi metoda volumetrică);

— clorură ferică: 10 g $FeCl_3 . 6H_2O$ se dizolvă în 39 ml apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml apoi se diluează cu apă bidistilată până la 1 000 ml;

— fosfat de amoniu $[(NH_4)_2HPO_4]$ soluție 40%;

— soluție de paraaminodimetilanilină (dimetilparafenildiamină PDNPPD); 0,5 g se dizolvă în 150 ml HCl conc.;

— H_2SO_4 soluție 1 : 1;

— soluție etalon stoc pentru H_2S: 0,5 g sulfură de sodiu nehidrolizată se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml, se completează apoi la semn cu apă bidistilată. Standardizarea soluției de Na_2S: într-un flacon Erlenmayer cu dop se iau 10 ml soluție de sulfură de sodiu peste care se adaugă 20 ml soluție de iod 0,025 N și 5 ml H_2SO_4 conc. Vasul se închide ermetic și se lasă la întuneric 10 minute. Se titrează excesul de iod tiosulfat de sodiu soluție 0,025 N în prezența amidonului:

$$Calcul: \text{ mg } H_2S/\text{ml} = \frac{(Af - Bf_1)0,4235}{V}$$

A = ml soluție de iod, 0,025 N;

f = factorul soluției de iod 0,025 N;

B = ml soluție de tiosulfat de sodiu folosiți la titrarea excesului de iod;

f_1 = factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,025 N;

V = cantitatea de soluție de sulfură de sodiu, luată în lucru, în ml;

— soluția etalon de lucru se prepară imediat după standardizarea soluției stoc prin diluare până se obține o concentrație de 2 μg/H_2S/ml.

Modul de lucru: 10 ml din apa de analizat se introduc într-o eprubetă peste care se adaugă 0,5 ml paraaminodimetilanilina și 0,1 ml clorură ferică; se agită, apoi se adaugă o picătură de fosfat de amoniu și după 5' se citește extincția la spectrofotometrul la lungimea de undă de 665 nm folosind cuva de 1 cm drum optic.

Valoarea extincției se interpolează pe curba de etalonare și se obține concentrația în mg H_2S/dm^3 apă.

Scara de etalonare se prepară după schema de mai jos:

Con. în H_2S/dm^3	*mg*	*0*	*0,1*	*0,2*	*0,3*	*0,5*	*0,7*	*0,9*	*1,0*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,5	1	1,5	2,5	3,5	4,5	5
Apă bidistilată	ml	10	9,5	9	8,5	7,5	6,5	5,5	0
Soluție PDMPD	ml	câte 0,5 ml							
Soluție de clorură ferică	ml	câte 0,1 ml							
Soluție fosfat de amoniu		câte o picătură							

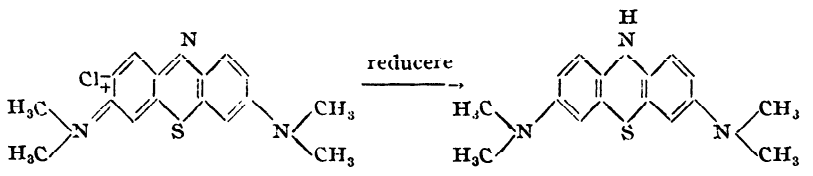
După 5' se citește extincția pentru fiecare concentrație în aceleași condiții ca și proba de analizat. Se trasează curba de etalonare.

Obs.: substanța parafenilendiamin se poate prepara și în laborator așa cum s-a arătat la determinarea H_2S din aer.

1.8.8.11. TEST DE PUTRESCIBILITATE

Generalități: substanțele organice într-o apă cu conținut de oxigen foarte scăzut sau absent suferă o descompunere anaerobă emanând un miros dezagreabil; spunem că apa este putrescibilă.

Principiul metodei: albastrul de metil se reduce într-un mediu fără oxigen la leucobază, incoloră. Decolorarea albastrului de metilen se face cu atât mai repede cu cât pH-ul mediului este mai scăzut.



Albastru de metilen — *Leucobază (incoloră)*

Reactivi: albastru de metil, soluție 0,5%.

Modul de lucru: într-o sticlă de 100 ml care se închide ermetic se introduce 0,1 ml albastru de metilen soluție 0,5% și se completează volumul până la dop cu apa de cercetat. Se închide imediat sticla evitând pe cât posibil contactul cu aerul în timpul manipulării. Operațiunea se efectuează la locul de recoltare. Se păstrează în laborator la temp. de cca. 20° la întuneric. Se observă decolarea albastrului de metilen în timp și se notează după cât timp s-a obținut decolarea completă.

Calitatea apei se apreciază după următorul tabel:

Timp necesar decolorării albastrului de metilen	*Stabilitate relativă* %	*Timp necesar decolorării albastrului de metilen*	*Stabilitate relativă* %
0,5 zile	11	7 zile	80
1,0 „	21	8 „	84
1,5 „	30	9 „	87
2,0 „	37	10 „	90
2,5 „	44	11 „	92
3,0 „	50	12 „	94
4,0 „	60	13 „	95
5,0 „	68	14 „	96
6,0 „	75	16 „	97
		18 „	98
		20 „	99

Stabilitatea relativă a apei este un raport între cantitatea de oxigen conținută în apă și cantitatea de oxigen necesară pentru oxidarea substanțelor organice prezente în apă.

Stabilitatea este inversul putrescibilității.

Dacă decolorarea albastrului de metilen nu începe mai devreme de 7 zile stabilitatea este considerată suficientă.

Testul de putrescibilitate ne dă indicații asupra timpului când apar reacțiile anaerobe în apa de cercetat.

1.9. METODE DE LABORATOR UTILIZATE ÎN DEZINFECȚIA APEI

Poluarea microbiană a apei are drept consecințe transmiterea hidrică a unui mare număr de boli infecțioase, de cele mai multe ori cu caracter epidemic. În vederea înlăturării acestui pericol, s-au elaborat diferite metode de reducere a germenilor ca, sedimentarea simplă sau după prealabilă coagulare, filtrare prin nisip, pământ de infuzorii, antracit, microstrecurare etc., toate însă cu eficiență limitată și adresabilitate nediferențiată. De la sfârșitul secolului trecut și începutul secolului XX s-a introdus metoda dezinfecției, care reprezintă ansamblul de mijloace pentru distrugerea germenilor patogeni și reducerea germenilor saprofiți până la condițiile de potabilitate.

Dezinfecția apei se poate realiza atât prin mijloace fizice ca utilizarea radiațiilor ultraviolete, a ultrasunetelor, a radiațiilor ionizate, fierberea distilarea, filtrarea apei etc., cât și prin mijloace chimice, ca folosirea clo-

rului și a compușilor săi (substanțe clorigene), ozonului, argintului, bromului iodului, permanganatului și alte asemenea substanțe.

Dintre toate mijloacele folosite numai cele chimice fac obiectul prezentului curs. Ele trebuie să îndeplinească următoarele condiții pentru a fi corespunzătoare:

— să fie eficiente, adică să aducă apa la condițiile de potabilitate;

— să nu modifice calitățile apei și în primul rând cele organoleptice;

— să nu lase în apă substanțe cu acțiune nocivă asupra consumatorilor;

— să fie ușor de manipulat, să nu prezinte pericol pentru cei care le manipulează;

— să fie cât mai economice.

Dintre toate metodele chimice cea mai utilizată este folosirea clorului cunoscută sub numele de clorare (clorinare sau clorizare). Sub acest aspect clorul este cunoscut ca un bactericid fiind folosit în dezinfecția apei în 1896. Mecanismul de acțiune se bazează pe proprietatea oxidantă a clorului, care în contact cu apa formează acidul hipocloros care în funcție de pH se descompune în oxigen atomic sau ion hipoclorit:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$$
$$HOCl \rightarrow O + HCl \text{ sau } HOCl \rightarrow ClO^- + H^+$$

Mecanismul biologic constă în blocarea unor enzime bacteriene cu precădere cele sulfhidrice, și distrugerea germenilor. În general bacteriile care au echipament enzimatic mai dezvoltat sunt mai sensibile decât virusurile.

Eficiența dezinfecției nu depinde numai de numărul și felul germenilor din apă ci și de alte condiții dintre care unele țin de clor iar altele de calitatea apei.

Condițiile care țin de clor sunt reprezentate de cantitatea utilizată și de tipul substanței. În ceea ce privește cantitatea aceasta trebuie bine cunoscută deoarece atunci când este insuficientă nu asigură dezinfecția iar când este în exces imprimă apei gust și miros particular care o fac nepotabilă. Cantitatea necesară se stabilește prin determinarea clorului rezidual (care rămâne după un contact de 30 minute cu apa) și a cărui limită trebuie să fie cuprinsă între 0,05—0,5 mg/dm^3.

Privitor la substanțele utilizate în dezinfecție acestea pot fi: clor gazos, dioxid de clor (ClO_2) și diverși compuși care pun în libertate clor în contact cu apa (substanțe clorigene) la care este absolut necesar cunoașterea cantității de clor eliberată (clor activ) pentru a putea fi folosită.

Condițiile care țin de calitatea apei sunt reprezentate de temperatura și pH-ul apei, eficiența dezinfecției fiind direct proporțională cu temperatura și invers proporțională cu pH-ul. În plus apa conține o serie de substanțe care fixează clorul sustrăgându-l activității sale dezinfectante, calitate cunoscută sub denumirea de puterea absorbantă a apei. Cu cât această putere va fi mai mare cu atât doza de clor trebuie să fie mai crescută. Determinarea puterii absorbante poartă denumirea de cerință

de clor sau necesar de clor și trebuie în prealabil cunoscută pentru stabilirea dozei dezinfectante.

În fine, în apă pot fi prezente o serie de substanțe ca fenoli, crezoli și altele care cu clorul formează compuși care imprimă un gust și miros particular, de medicament, făcând apa nepotabilă și care trebuie îndepărtate sau oxidate prin utilizarea unor doze crescute de clor sau a unor substanțe clorigene (cloramina).

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt principalele determinări de laborator utilizate pentru efectuarea corectă și controlul eficienței clorării apei.

1.9.1. DETERMINAREA CERINȚEI DE CLOR

Generalități: cerința de clor sau necesarul de clor al unei ape este diferența dintre cantitatea de clor introdusă pentru dezinfecția apei și cantitatea de clor total rămasă la sfârșitul perioadei de contact.

Cantitatea de clor folosită pentru dezinfecția apei nu trebuie să fie prea mare, deoarece imprimă apei un gust și miros neplăcut și nici prea mică fiindcă nu se asigură dezinfecția. Cerința de clor a unei ape este în funcție de prezența substanțelor organice, substanțelor anorganice reducătoare (ionul feros, manganos) nitriților, amoniacului etc. Cerința de clor variază de asemenea în funcție de timpul de contact dintre clor și apă, de pH-ul și temperatura apei.

Determinarea cerinței de clor a unei ape se efectuează pentru a se ști cantitatea necesară de clor care trebuie utilizată în vederea asigurării dezinfecției.

Principiul metodei: introducerea de cantități crescânde de clor într-un anumit volum de apă și determinarea clorului rezidual rămas după un contact de 30 de minute.

Reactivi: — soluția standard de clor preparată prin barbotarea clorului gazos în apă sau prin dizolvarea substanțelor clorigene în apă. Standardizarea soluției de clor: într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat se introduce 10 ml apă bidistilată, 12 ml acid acetic, 5 ml soluție de iodură de potasiu și o anumită cantitate din soluția de clor (5 ml). Se titrează cu soluție de tiosulfat până se obține culoarea galben pai apoi se adaugă 0,5 ml soluție de amidon și se continuă titrarea până la decolorare completă.

$$\text{mg } Cl_2/cm^3 = \frac{N \cdot f \cdot 0{,}71}{V}$$

N = ml soluție de tiosulfat 0,02 N folosiți la titrare;
f = factorul soluției de tiosulfat 0,02 N;
0,71 = echivalentul în mg Cl a unui ml de soluție de tiosulfat 0,02 N;
V = ml soluție de Cl luată în lucru;
— acid acetic soluție 12%;
— iodură de potasiu soluție 10% proaspăt preparată;

— tiosulfat de sodiu soluție 0,02 N;
— indicator amidon soluție 0,5%.

Modul de lucru: se iau o serie de flacoane Erlenmayer foarte bine spălate și cu dop rodat și se numerotează. Se introduc în fiecare câte 100 ml apă de cercetat și se adaugă cantități progresive de soluție de clor, al cărui conținut în clor se cunoaște. Se agită și se lasă în repaus 30 de minute, ferite de lumina solară și bine astupate. După trecerea timpului de contact (30 minute) se introduce în fiecare flacon câte 1 ml soluție iodură de potasiu, 1 ml acid acetic și 0,5 ml soluție de amidon. În primul flacon unde a apărut culoarea albastră se consideră cantitatea suficientă pentru dezinfectarea apei.

Calcul: mg Cl necesar/dm³ apă $= \frac{C \cdot N \cdot 1\,000}{V}$

C = concentrația în mg Cl a unui ml din soluția de clor;
N = ml soluție de clor introduși în primul pahar unde a apărut culoarea albastră;
V = cantitatea de apă de cercetat luată în lucru în ml.

Observații: în cazul când se folosește pentru dezinfecția apei soluția de substanță clorigenă, conținutul în clor se determină după metoda folosită pentru determinarea clorului activ din substanța clorigenă.

1.9.2. DETERMINAREA CLORULUI ACTIV DIN SUBSTANȚA CLORIGENĂ

Generalități: pentru dezinfecția instalațiilor locale de aprovizionare cu apă (fântâni) se utilizează substanțele clorigene. Prin substanța clorigenă se înțelege substanța care conține clor molecular și pe care îl pune în libertate în contact cu apa. Acest clor se numește clor activ. Astfel de substanțe sunt: clorura de var (oxiclorura de calciu), cloraminele, hipocloriții de sodiu, de calciu sau potasiu etc. Deoarece substanțele clorigene în contact cu lumina și vaporii de apă pierd clorul activ, în timp, este necesar ca înainte de a fi folosite pentru dezinfecție să se determine concentrația în clor activ a substanței respective. Sub 20% clor activ substanța clorigenă nu mai are o bună eficiență în dezinfecție.

Principiul metodei: clorul scoate iodul din iodura de potasiu proporțional cu concentrația sa, iar iodul eliberat se titrează cu tiosulfat în prezența amidonului ca indicator.

$$Ca(OCl)_2 + H_2O \rightarrow 2\,HOCl + CaO$$
$$2\,HOCl \rightarrow Cl_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O$$
$$Cl_2 + IK \rightarrow I_2 + 2\,KCl$$
$$2\,S_2O_4Na_2 + I_2 \rightarrow S_4O_6Na_2 + 2\,NaI$$

Reactivi: — tiosulfat de sodiu soluție 0,02 N se prepară din soluția de tiosulfat de sodiu 0,1 N diluată de 5 ori cu apă bidistilată fiartă și răcită.

— Indicator amidon soluție 0,5%, se cântăresc 0,5 g amidon solubil și se amestecă cu puțină apă rece apoi pasta formată se introduce în

100 ml apă bidistilată fiartă. Se agită și se lasă să se depună peste noapte. Se folosește supernatantul clar care se poate conserva adăugându-se 0,1 g acid salicilic pentru 100 ml soluție;

— acid acetic glacial 12% sau acid sulfuric 1 : 3 (nu se folosește acid clorhidric);

— iodură de potasiu soluție 10%;

— substanță clorigenă 1%.

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmayer se introduc 5 ml din supernatantul soluției clorigene, 1 ml acid acetic sau acid sulfuric (pH între 3—4), 1 ml iodură de potasiu și se diluează cu apă bidistilată până la 50 ml. Se titrează cu tiosulfat până se obține culoarea galben pai, se adaugă 0,5 ml amidon și se continuă titrarea până la decolorare completă.

$$\text{Calcul: mg Cl\%} = \frac{N \cdot f \cdot 0{,}71 \cdot 100}{5 \cdot 10}$$

N = ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,02 N folosiți la titrare;
f = factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,02 N.

1.9.3. DETERMINAREA CLORULUI REZIDUAL

Generalități: după contactul de 30 minute dintre clor și apă, rămâne în apă un exces de clor care se numește clor rezidual. Clorul rezidual se poate prezenta sub 2 forme și anume: acid hipocloros sau hipoclorit care poartă denumirea de clor liber și cloramină (mono- și dicloramină) care se numește clor legat. Aceste 2 forme ale clorului rezidual sunt importante deoarece acțiunea și stabilitatea lor în apă este diferită. Prezența clorului rezidual în apa supusă dezinfecției are o importanță sanitară deosebită, indicând pe de o parte că s-a introdus cantitate suficientă de clor care să asigure dezinfecția iar pe de altă parte integritatea rețelei de distribuție a apei.

Clorul rezidual liber este un indicator mai valoros decât cel legat deoarece este mult mai sensibil.

1.9.3.1. METODA IODOMETRICĂ

Principiul metodei: clorul molecular eliberează iodul din iodura de potasiu proporțional cu concentrația lui. Iodul eliberat este titrat cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezența amidonului ca indicator.

$$Cl_2 + 2\,IK \rightarrow I_2 + 2\,ClK$$

$$2\,S_2O_3Na_2 + I_2 \rightarrow S_4O_6Na_2 + 2\,INa.$$

Reactivi: — iodură de potasiu, soluție 10 % proaspăt preparată:

— acid acetic soluție 12%.

— amidon soluție 0,5%;

— tiosulfat de sodiu 0,01 N se prepară din soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N prin diluare de 10 ori cu apă bidistilată fiartă și răcită (factorul soluției de tiosulfat de sodiu se face față de o soluție de bicromat de potasiu de aceeași normalitate);

— soluție tampon de acetat: 102 ml soluție normală de acid acetic și 48 ml soluție normală de azotat de sodiu se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml, se completează la semn cu apă bidistilată;

— acid acetic soluție normală se prepară din 57 ml acid acetic glacial și se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată;

— acetat de sodiu soluție normală se prepară din 136 g acetat de sodiu, se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml cu câțiva ml de apă bidistilată, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru: într-o capsulă de porțelan se introduc 500 ml apă de analizat peste care se adaugă 5 ml IK, 12,5 ml acid acetic și 5 ml soluție de amidon. Se amestecă cu o beghetă și se titrează cu tiosulfat de sodiu dintr-o microbiuretă până la dispariția completă a culorii albastre.

$$\text{Calcul: mg Cl rezidual/dm}^3 = \frac{N \cdot f \cdot 0{,}355 \cdot 1\,000}{V}$$

N = ml soluție de tiosulfat 0,01 N folosiți la titrare;
f = factorul soluției de tiosulfat 0,01 N;
0,355 = echivalentul în mg clor a unui ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 N;
V = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în ml.

Observații: această metodă se folosește pentru determinarea clorului rezidual total (clor liber + clor legat);

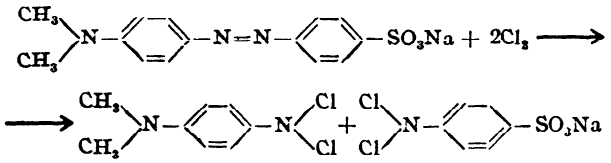
— metoda poate fi interferată de alte substanțe oxidante care eliberează iodul din iodura de potasiu;

— dacă apele de analizat conțin nitriți în cantități mari sau fier trivalent, în locul acidului acetic se va folosi soluția tampon de acetat (6 ml tampon acetat pentru 100 ml apă de probă);

— metoda este folosită pentru concentrații mari de clor rezidual (peste 1 mg/dm³).

1.9.3.2. METODA CU METILORANJ

Principiul metodei: clorul molecular decolorează soluția de metiloranj proporțional cu concentrația sa.



Reactivi: — metiloranj soluție 0,46‰. Standardizarea soluției de metiloranj. Se face o soluție de clor în apă prin barbotarea clorului gazos (obținut într-un aparat Kipp din clorat de potasiu și acid clorhidric). Se lasă soluția de clor în repaus 2 ore la întuneric pentru stabilirea echilibrului și apoi se determină concentrația exactă a clorului prin metoda descrisă la determinarea cerinței de clor. Se face apoi o soluție de clor

care să conţină 1 mg Cl/ml. Se iau din soluţia de clor 5 ml într-un flacon Erlenmayer cu dop, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric 1 : 3, se diluează cu apă bidistilată până la 50 ml, se titrează cu metiloranj, folosind o microbiuretă, până la coloraţia slab roz persistentă. Se ajustează soluţia de metiloranj în aşa fel încât 1 ml metiloranj să fie decolorat de 0,1 mg clor :

— metiloranj soluţia de lucru se obţine din soluţie de metiloranj preparată ca mai sus şi diluată de 10 ori ; 1 ml din această soluţie este decolorată de 0,01 mg clor ;

— acid sulfuric soluţie 1 : 3.

Modul de lucru : într-un flacon Erlenmayer se introduc 100 ml apa de analizat şi se adaugă 0,5 ml acid sulfuric. Se titrează cu metiloranj soluţia de lucru până se obţine o coloraţie roz persistentă timp de 2 minute. Paralel se face şi o probă martor folosind apa bidistilată. Cantitatea de metiloranj folosită la proba martor se scade din cantitatea de metiloranj folosită la probă.

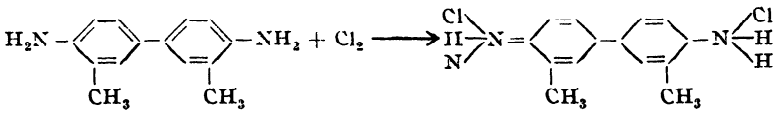
$$\textit{Calcul :}\quad \text{mg Cl liber/dm}^3 = \frac{N \cdot 0{,}01 \cdot 1\,000}{100} = \frac{N}{10}$$

N = cantitatea de soluţie de metiloranj folosită la titrare în ml.

Observaţii : metoda este recomandată pentru determinarea clorului rezidual liber.

1.9.3.3. METODA CU ORTOTOLIDINĂ-ARSENIT

Principiul metodei : clorul molecular reacţionează instantaneu cu ortotolidina la pH 1,3 cu care formează o coloraţie galbenă a cărei isntensitate este proporţională cu concentraţia clorului. Metaarsenitul reduce clorul molecular la clor ionic care nu mai reacţionează cu ortotolidina.



Ortotolidina — *Holochinona (galbenă)*

Interferenţe : ortotolidina dă aceiaşi coloraţie cu nitriţii, ionii feric şi manganici.

Reactivi : — ortotolidina soluţie : 1,35 g clorhidrat de ortotolidină se dizolvă în 500 ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml. Se adaugă sub agitare continuă, un amestec de 350 ml apă bidistilată şi 150 ml HCl (d = 1,19). Soluţia se păstrează în sticlă brună închisă cu dop rodat, la întuneric şi la temperatura camerei, timp de 6 luni. Păstrată la rece, ortotolidina precipită din soluţie şi nu se redizolvă uşor. În lipsa clorhidratului de ortotolidină se poate folosi ortotolidina ca atare, dar este mai puţin solubilă. În acest caz se cântăreşte 1 g ortotolidină şi se mojarează cu 5 ml HCl diluat (150 ml HCl d = 1,19 + 350 ml apă bidistilată).

Se face o pastă care este trecută într-un balon cotat de 1 000 ml cu aproximativ 200 ml apă bidistilată. După dizolvarea completă a ortotolidinei se adaugă şi restul de 495 ml acid clorhidric diluat şi apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluţie de metaarsenit de sodiu ($NaAsO_2$) 0,5%. În lipsa metaarsenitului se poate folosi anhidrida arsenioasă (As_2O_3) astfel: într-un balon cotat de 1 000 ml se introduc 6,8 g trioxid de arsen peste care se toarnă 10 ml soluţie de NaOH 10 N. După dizolvare se adaugă 40,8 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4) şi 28,42 g fosfat disodic (Na_2HPO_4) şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluţia standard stoc de cromat-bicromat: se cântăresc 1,55 g bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) uscat 12 ore la 105°C şi 4,65 g cromat de potasiu (K_2CrO_4). Ambele substanţe se dizolvă în câţiva ml soluţie tampon de fosfaţi 0,1 M într-un balon cotat de 1 000 ml şi apoi se completează la semn cu soluţia tampon de fosfaţi 0,1 M;

— soluţia de cromat-bicromat de lucru: se diluează soluţia stoc de 10 ori cu soluţia tampon de fosfaţi 0,1 M. Coloraţia acestei soluţii corespunde la 1 mg Cl/dm^3;

— soluţia tampon de fosfaţi 0,5 M: se cântăresc 22,86 g fosfat disodic (Na_2HPO_4) şi 46,16 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4). Ambele substanţe uscate la 105°C timp de 12 ore, se dizolvă împreună în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml şi apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Se prepară cu 4—5 zile înainte de folosire şi se filtrează dacă este cazul;

— soluţie tampon de fosfaţi 0,1 M: se diluează soluţia tampon de fosfaţi 0,5 M de 5 ori cu apă bidistilată. Această soluţie are pH-ul 6,5.

Modul de lucru: determinarea clorului liber. Într-un tub colorimetric de 100 ml se introduc 90 ml apă de analizat, 5 ml ortotolidină, se agită repede şi apoi în timp de 5 secunde se adaugă 5 ml soluţie de metaarsenit şi se agită din nou. Se citeşte imediat culoarea obţinută la un spectrofotometru la lungimea de undă de 435 nm în cuva de 1 cm drum optic iar valoarea extincţiei se interpolează pe curba de etalonare. Intensitatea coloraţiei se poate compara şi cu ochiul liber cu scara de etalonare.

Determinarea clorului rezidual total: într-un tub colorimetric identic cu cel de mai sus se introduc 95 ml apă de analizat şi 5 ml soluţie de ortotolidină. Se agită energic şi apoi se citeşte culoarea obţinută după 5 minute de la adăugarea ortotolidinei la fel ca la determinarea clorului liber.

Determinarea substanţelor interferente: într-un tub colorimetric se introduc 5 ml soluţie de mataarsenit 90 ml apă de analizat, se agită energic şi apoi se adaugă 5 ml soluţie de ortotolidină, agitându-se din nou. Se citeşte coloraţia obţinută imediat după adăugarea ortotolidinei şi după 5 minute de la adăugarea reactivului.

Prepararea scării de etalonare: scara de etalonare se prepară după schema de mai jos:

Conc în mg Cl/dm³	*mg*	*0,01*	*0,05*	*0,10*	*0,15*	*0,20*	*0,25*	*0,30*	*0,40*	*0,50*
Sol. cromat-bicromat diluată	ml	1	5	10	15	20	25	30	40	50
Sol. tampon fosfați 0,1 M	ml	99	95	90	85	80	75	70	60	50

Extincția se citește la spectrofotometru în aceleași condiții ca proba și se trasează curba de etalonare.

Pentru teren se poate face citirea intensității coloratiei probei cu ochiul liber comparându-se cu scara de etalonare, care se păstrează cel puțin 6 luni închisă cu dopuri de plută parafinate.

Calcul: mg Cl rezidual liber/dm³ = A — B

A = valoarea corespunzătoare clorului liber + interferențele;

B = valoarea corespunzătoare substanțelor interferente citită imediat

mg Cl rezidual total/dm³ = C — B_1

C = valoarea corespunzătoare clorului total + interferențele

B_1 = valoarea corespunzătoare substanțelor interferente citită după 5 minute.

mg Cl rezidual legat/dm³ = (C — B_1) — (A — B)

(C — B_1) = mg clor rezidual total/dm³

(A — B) = mg clor rezidual liber/dm³

Observații: determinarea clorului rezidual se face la locul de recoltare. Dacă temperatura probei de apă este sub 20° se recomandă încălzirea ușoară a probei după adăugarea reactivului. Scara de comparare trebuie reînnoită dacă apare depozit pe fundul tuburilor.

1.10. EXPRIMAREA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

— Normele sanitare —

Exprimarea rezultatelor analizelor efectuate asupra probelor de apă trebuie astfel formulate încât se fie ușor utilizabile și interpretabile. În mod obișnuit unitățile de bază în care se exprimă rezultatele obținute sunt miligramele raportate la o cantitate de apă, obișnuit litrul sau decimetrul cub (mg/l — mg/dm³). Micropoluanții sau alte elemente care se găsesc în concentrații foarte mici se pot exprima și în micrograme raportate la aceeași cantitate de apă (µg/l — µg/dm³).

Uneori, în loc de miligrame sau micrograme rezultatele obținute se pot exprima în părți per milion (p.p.m.) sau respectiv părți per bilion (p.p.b.). Calculul de transformare a miligrmelor în părți per milion și a microgramelor în părți per bilion se face ținând cont de densitatea apei. În practică însă putem considera că miligramele sunt echivalente cu p.p.m. iar microgramele cu p.p.b., în cazul analizelor obișnuite de apă.

Pentru unele substanțe conținute în apă, mai ales cele care formează compoziția chimică naturală a apei (calciu, magneziu și altele) se utilizează

din ce în ce mai mult în ultimul timp exprimarea rezultatelor în miliechivalenţi (mval). În calcularea miliechivalenţilor se ia în considerare masa atomică şi valenţa elementelor respective. Pentru transformarea miligramelor în miliechivalenţi se foloseşte formula:

$$\text{mval} = \frac{\text{mg}}{\text{E}}$$

în care E este raportul între masă şi valenţă (masa echivalentă). Invers, pentru transformarea miliechivalenţilor în miligrame se foloseşte formula:

mg = mval × E (masa echivalentă)

În fine, în cadrul analizei apei unele rezultate se pot exprima în unităţi convenţionale ca grade de duritate, grade de culoare, grade de turbiditate etc. Gradele de duritate pot fi de 2 feluri — franceze şi germane:

— 1 grad german corespunde la 10 mg CaO/dm^3

— 1 grad francez corespunde la 10 mg/dm^3 CO_3Ca

— 1 grad de culoare corespunde la 1 mg/m^3 platină ca ion clorplatinat

— 1 grad de turbiditate corespunde la 1 mg SiO_2/dm^3.

Indiferent de modul de exprimare a rezultatelor, acestea au un oarecare grad de incertitudine sau cu alte cuvinte sunt considerate aproximative. Această aproximaţie este în funcţie de o serie de factori ca: tehnica de analiză, gradul de interferenţă cu alte substanţe, sensibilitatea aparatelor utilizate, obişnuinţa celui care face analiza etc.

În linii mari se cunosc 2 tipuri de erori care trebuie luate în considerare în orice analiză şi anume:

— *Erori sistematice* care se referă la exactitatea valorilor obţinute în concordanţă cu valorile reale ale substanţelor cercetate. Eroarea rezultată este sistematică deoarece ea afectează toate rezultatele obţinute cu aceiaşi metodă în aceleaşi condiţii.

— *Erori aleatorii* care se referă la obţinerea aceloraşi rezultate pe probele prelevate în aceleaşi condiţii. Diferenţele obţinute sau dispersia rezultatelor faţă de valorea reală au un caracter întâmplător sau aleator.

Ambele tipuri de erori pot fi calculate statistic şi o dată stabilite erorile putem stabili limitele de încredere în rezultatele obţinute. Teoretic, ambele erori pot fi eliminate, în practică însă se acceptă anumite limite de încredere mai strânse.

Normele sanitare reprezintă limitele acceptate din punct de vedere sanitar a concentraţiei în care se poate găsi o substanţă în apa analizată pentru ca în funcţie de utilizarea acesteia să nu fie nocivă direct sau indirect asupra organismului uman sau descendenţilor în limitele cunoştinţelor noastre actuale.

La baza stabilirii acestor norme stau diverse criterii în funcţie de care am căutat să facem şi clasificarea noastră de mai sus (criterii toxicologice, organoleptice, ecologice etc.).

O caracteristică importantă a acestor norme este faptul că ele nu sunt fixe, imuabile, ci se pot schimba în timp. Modificarea normelor admise pentru diverse substanţe este în principal determinată de evoluţia cunoştinţelor noastre medicale, dar şi de posibilităţile tehnice de determinare.

De asemenea trebuie precizat și faptul că nu toate țările au aceleași norme sanitare, deși criteriile după care se stabilesc acest norme sunt aceleași; însăși O.M.S. stabilește pentru o serie de substanțe anumite limite în interiorul cărora se pot adopta normele diverselor țări. Aceste norme diferențiate se adresează însă numai acelor substanțe care s-au normat pe baza criteriilor ecologice și organoleptice nu și pentru cele toxicologice, deși și pentru acestea există o margine de siguranță. Faptul se datorește calităților naturale deosebite ale apei de la o zonă geografică la alta și posibilităților tehnice de realizare a cerințelor respective.

În cele ce urmează vom prezenta normele sanitare existente în țara noastră pentru diferitele feluri de utilizare a apei.

APĂ POTABILĂ

STAS 1342—91

Condiții de calitate

1. *Indicatori organoleptici*

Indicatori	*Valori admise*	*Valori admise excepțional*
Miros, grade max	2	2
Gust, grade max	2	2

2. *Indicatori fizici*

Indicatori	*Valori admise*	*Valori admise excepțional*
Conc. ionilor de H pH	5,5—7,4	max. 8,5
Conduct. electrică uS/cm	1000	3000
Culoare, grade max.	15	30
Turbiditate grade	5	10

3. *Indicatori chimici*
Indicatori chimici generali

Indicatori	*Conc. admisă*	*Conc. admisă excepțional*
Aluminiu (Al^{++}) mg/dm³	0,05	0,2
Amoniac (NH_4^+) mg/dm³	0	0,5+
Azotiți (NO_2^-) mg/dm³	0	0,3*
Calciu (Ca^{++}) mg/dm³	100	180
Clor rezidual: mg/dm³**		
— la consumator		
clor liber	0,10—0,25	
clor rezidual total	0,10—0,28	
— la intrare în rețea		
clor liber	0,50	
clor total	0,55	
Cloruri (Cl^-) mg/dm³ max.	250	400
Compuși fenolici mg/dm³ max.	0,001	0,002
Cupru (Cu^{++}) mg/dm³ max.	0,05	0,1

* valorile sunt valabile numai pentru apele subterane provenite de la adâncimea de 60 m neclorinate, cu condiția ca apa să fie corespunzătoare din punct de vedere bacteriologic.

** Clorul rezidual liber trebuie să reprezinte minim 80% din clorul rezidual total

Indicatori	*Conc. admisă*	*Conc. admisă excepțional*
Detergenți sintetici anionici mg/dm³	0,2	0,5
Duritate totală grade germane max.	20	30
Fier (Fe^{2+} + Fe^{3+}) mg/dm³ max.	0,1	0,3 (Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn)
Fosfați (PO_4^{3-}) mg/dm³ max.	0,1	0,5
Magneziu (Mg^{2+}) mg/dm³ max.	50***	80
Mangan (Mn^{++}) mg/dm³ max.	0,05	0,3 (Mn + Fe^{++} + + Fe^{+3})
Oxigen dizolvat O_2 mg/dm³ max.	6	6
Rezidiu fix mg/dm³ min.	100	30
max.	800	1200
Substanțe organice oxidabile mg/dm³		
— prin metoda cu permanganat exprimat în CCO Mn (O_2)	2,5	3,0
— exprimat în MnO_4K	10	12
— prin metoda cu bicromat de K CCO—Cr (O_2)	3	5
Sulfați (SO_4^{2-}) mg/dm³	200	400
Sulfuri și H_2S mg/dm³	0	0,1*
Zinc (Zn^{2+}) mg/dm³	5	7

4. *Indicatori chimici toxici*

Indicatori	*Conc. admisă*	*Conc. admisă excepțional*
Amine aromatice (B fenil alanin mg/dm³	0	—
Arsen mg/dm³ (As^{3+})	0,05	
Azotați (NO_3^-) mg/dm³	45	
Cadmiu (Cd^{2+}) mg/dm³	0,005	
Cianuri libere (CN^-) mg/dm³	0,01	
Crom (Cr^+) mg/dm³	0,05	
Fluor (F^-) mg/dm³	1,2	
Hidrocarburi policiclice aromatice mg/dm³	0,01	
Mercur (Hg^{2+}) mg/dm³	0,001	
Nichel (Ni^{2+}) mg/dm³	0,1	
Pesticide insecticide organoclorurate, organofosforice, carbamice erbicide mg/dm³		
— fiecare component	0,1	
— suma tuturor componentelor din fiecare clasă	0,5	
Plumb (Pb^{2+}) mg/dm³	0,05	
Seleniu mg/dm³	0,01	
Triclormetani mg/dm³		
— total	0,1	
— din care cloroform ($CHCl_3$)	0,03	
Uraniu natural mg/dm³	0,021	

*** În cazul când concentrația sulfatului depășește 250 mg/dm³, concentrația maximă admisă pentru magneziu este de 30 mg/dm³.

APA DE SUPRAFAȚĂ (STAS 4706—74)

Caracteristici	Categoria I	Categoria II	Categoria III
— amoniu (NH_4) mg/dm³ max	1	3	10
— amoniac (NH_3) mg/dm³ max	0,1	0,3	0,5
— argint (Ag) mg/dm³ max	0,01	0,01	0,01
— arsen (As) mg/dm³ max	0,05	0,2	0,5
— azotați (NO_3) mg/dm³ max	10	30	nu se normează
— azotiți (NO_2) mg/dm³ max	1	3	,,
— bariu (Ba) mg/dm³ max	1	4	4
— benzen mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— bioxid de carbon liber mg/dm³ max	50	50	50
— cadmiu (Cd) mg/dm³ max	0,005	0,03	0,2
— calciu (Ca) mg/dm³ max	150	200	300
— cianuri (CN) mg/dm³ max	0,01	0,2	0,2
— clor rezidual liber (Cl_2) mg/dm³ max	0,005	0,005	0,005
— cloruri (Cl) mg/dm³ max	250	400	400
— cobalt (Co) g/dm³ max	1	5	5
— concentrația ionilor de hidrogen (pH)	6,5—8,5	6,5—8,5	6,5—9,0
— crom trivalent (Cr) mg/dm³ max	0,5	0,5	0,5
— crom hexavalent (Cr) mg/dm³ max	0,05	0,05	0,1
— cupru (Cu) mg/dm³ max	0,1	0,1	3
— detergenți anionici mg/dm³ max	0,5	1	3
— fenoli (antrenabili cu vapori de apă monofenoli) mg/dm³ max	0,001	0,02	0,05
— fier total ionic (Fe) mg/dm³ max	0,3	1	1
— fluor (F) mg/dm³ max	0,5	1	1
— fosfor (P) mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— hidrazidă mg/dm³ max	0,5	0,5	0,5
— hidrogen sulfurat și sulfuri (HS_2) mg/dm³ max	lipsă		0,1
— magneziu (Mg) mg/dm³ max	50	100	200
— mangan (Mn) mg/dm³ max	0,1	0,3	0,8
— mercur (Hg) mg/dm³ max	0,005	0,01	0,02
— naftalină mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— nichel (Ni) mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— oxigen dizolvat în apă (O_2) mg/dm³ min	6	5	4
— plumb (Pb) mg/dm³ max	0,05	0,1	0,1
— reziduu fix mg/dm³ max	750	1 500	1 200
— seleniu (Se) mg/dm³ max	0,01	0,01	0,01
— sodiu (Na) mg/dm³ max	100	200	200
— sulf mercaptanic mg/dm³ max	0,5	0,5	0,5
— sulfați (SO_4) mg/dm³ max	200	400	400
— sulfură de carbon mg/dm³ max	1	1	1
— substanțe organice			
— consumul biochimic de oxigen (CBO_5) mg/dm³ max	5	7	12
— consumul chimic de oxigen (CCO) mg/dm³ max prin permanganat de K	10	15	25
— consumul chimic de oxigen (CCO) mg/dm³ max prin bicromat de K	10	20	30

Caracteristici	Categoria		
	I	II	III
1	2	3	4
— toriu şi lignină mg/dm³ max	10	10	15
— toluen mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— produse petroliere mg/dm³ max	0,1	0,1	0,1
— zinc (Zn) mg/dm³ max	0,01	0,1	0,1
— culoare	incoloră		nu se normează
— miros		fără miros	

APA PENTRU IRIGAREA CULTURILOR AGRICOLE (STAS 9450—73)

Caracteristici	Categoria	
	I	II
— aluminiu (Al) mg/dm³ max	1,0	20,0
— arsen (As) mg/dm³ max	1,0	10,0
— beriliu (Be) mg/dm³ max	0,5	1,0
— bor (B) mg/dm³ max	0,75	2,0
— cadmiu (Cd) mg/dm³ max	0,005	0,05
— cianuri (CN) mg/dm³ max	0,2	0,2
— cobalt (Co) mg/dm³ max	0,2	10,0
— crom (Cr) mg/dm³ max	5,0	20,0
— cupru (Cu) mg/dm³ max	0,2	5,0
— litiu (Li) mg/dm³ max	5,0	5,0
— mangan (Mn) mg/dm³ max	2,0	20,0
— molibden (Mo) mg/dm³ max	0,005	0,05
— nichel (Ni) mg/dm³ max	0,5	2,0
— plumb (Pb) mg/dm³ max	5,0	20,0
— seleniu (Se) mg/dm³ max	0,05	0,05
— vanadiu (V) mg/dm³ max	10,0	10,0
— zinc (Zn) mg/dm³ max	5,0	10,0

APA BAZINELOR DE ÎNOT (norme de igienă — Ministerul Sănătăţii — Buletin oficial, partea I, nr. 111)

Caracteristici	Limite admise
— pH (concentraţia ionilor de hidrogen	7...8
— substanţe organice în MnO_4K mg/dm³ max.	20
— amoniac, nitriţi	absent sau în limitele apei de umplere a bazinului

2. CHIMIA SANITARĂ A AERULUI

2.1. IMPORTANȚA IGIENICĂ A AERULUI

Învelișul gazos reprezentat de atmosfera terestră constituie unul dintre factorii esențiali ai existenței vieții pe pământ. Dintre componenții aerului, oxigenul este indispensabil respirației vegetale și animale, fenomenul de oxidare reprezentând principala sursă de energie în procesele vitale. Bioxidul de carbon din aer intervine în asimilația clorofiliană, iar azotul atmosferic reprezintă una din verigile circuitului azotului în natură.

Din punct de vedere al relației cu fenomenele vitale și implicit cu nevoile fiziologice ale omului, componenta principală din aer este oxigenul, acesta fiind furnizat organismului prin actul respirației.

În cursul unui act respirator, omul în repaus trece prin plămâni o cantitate de 500 cm^3 de aer, volum care crește mult în cazul efectuării unui efort fizic, fiind direct proporțional cu acest efort. În 24 ore în medie omul respiră circa 15—25 m^3 de aer. Luând comparativ cu consumul de alimente și apă, în timp de 24 ore, omul inhalează în medie 15 kg de aer în timp ce consumul de apă nu depășește de obicei 2,5 kg, iar cel de alimente 1,5 kg. Rezultă din aceste date importanța pentru sănătate a compoziției aerului atmosferic, la care se adaugă și faptul că bariera pulmonară reține numai în mică măsură substanțele pătrunse până la nivelul alveolei, odată cu aerul inspirat.

Din punct de vedere al igienei, aerul influențează sănătatea atât prin compoziția sa chimică, cât și prin proprietățile sale fizice (temperatură, umiditate, curenți de aer, radiații, presiune).

În ceea ce privește compoziția chimică distingem influența exercitată asupra sănătății de variații în concentrația componenților normali, cât și acțiunea pe care o exercită prezența în aer a unor compuși străini.

Nocivitatea posibilă a acestor substanțe străine a generat noțiunea de poluare a aerului. În realitate însă avem de-a face cu o compoziție normală cu valoare mai mult teoretică, în afara acesteia găsindu-se practic pretutindeni în atmosferă și substanțe străine (puberi de sol, polen, bacterii, fungi), fără semnificație deosebită din punct de vedere sanitar. Excepție fac anumite componente responsabile de fenomene alergice (polen, spori, fungi, fragmente vegetale) și care nu pot fi încadrate în categoria poluanților, deoarece sunt porduși naturali care se găsesc în mod obișnuit în natură.

Înțelegem prin poluarea aerului prezența în atmosferă a unor substanțe străine de compoziția normală a aerului care în funcție de concentrație și/sau timpul de acțiune provoacă tulburări ale sănătății omului, creează disconfort populației dintr-un teritoriu, afectează flora și fauna sau alterează mediul de viață al omului. Rezultă din această definiție că — pentru a fi considerați poluanți — substanțele prezente în atmosferă trebuie să exercite un efect nociv asupra omului sau a mediului său de viață. În cadrul acestei definiții, singura obiecție care se aduce este că nu se consideră poluante decât substanțele străine de compoziția normală a aerului, respectiv substanțele care nu se găsesc în aerul considerat pur. S-ar exclude în acest fel dintre poluanți bioxidul de carbon și ozonul, care totuși reprezintă în anumite împrejurări factori nocivi, rezultați fiind de la sursele care emit și alte categorii de substanțe recunoscute ca poluante. Din acest motiv în prezent această definiție a suferit o modificare, în sensul că se acceptă că sunt incluși între poluanți și substanțe din compoziția normală a aerului în măsura în care concentrația lor se modifică substanțial devenind nocivă pentru om sau/și mediu. Este cazul îndeosebi a gazelor menționate anterior, respectiv bioxidul de carbon și ozonul.

2.2. COMPOZIȚIA NORMALĂ A AERULUI

Compoziția normală a aerului cuprinde (în vol. % atmosferă uscată): azot 78,09%, oxigen 20,95%, argon 0,92%, bioxid de carbon 0,03%. Acest amestec de gaze reprezintă peste 99,99% din compoziția aerului. Restul de circa 0,01% este alcătuit din alte gaze ca neon, heliu, metan, kripton, xenon, ozon, hidrogen, radon. La acestea se adaugă proporții variabile de vapori de apă (în medie 0,2—3%).

Din punct de vedere sanitar prezintă importanță oscilațiile în concentrație ale oxigenului și bioxidului de carbon, substanțe cu rol deosebit în schimbul de gaze de la nivelul plămânului.

Oxigenul poate influența sănătatea prin scăderea concentrației lui în aer și prin scăderea presiunii atmosferice, efectul fiind determinat de scăderea presiunii parțiale la nivelul alveolei pulmonare, alterarea schimbului de gaze (O_2 și CO_2) și a procesului de oxigenare a sângelui. Fenomenele care apar sunt fenomene de hipoxie sau anoxie, gravitatea lor fiind dependentă de gradul de scădere a presiunii parțiale.

Scăderi importante ale concentrației oxigenului nu le găsim decât în condiții excepționale (camere ermetic închise populate, prezența în

atmosferă a altor gaze în proporție însemnată). Mici scăderi ale concentrației O_2 în atmosferă sunt tolerate fără nici o tulburare până la 18%. Sub această concentrație a O_2 apar semne legate de efortul de compensare a lipsei de oxigen (creșterea frecvenței și amplitudinii respiratorii, creșterea frevenței cardiace, creșterea numărului de hematii în sângele periferic). Discrete până la concentrația de 15%, aceste simptome devin tot mai evidente și — pe măsură ce capacitatea de compensare este depășită apar tulburări de hipoxie — în special cerebrală — și de dezechilibru acido-bazic (alcaloză). Sub 8—10% viața nu este posibilă.

Fenomenele sunt similare în cazul scăderii presiunii atmosferice, care se produce la altitudine. Astfel scăderea presiunii parțiale este ușor compensată până la 3 000 m, între 3 000—6 000 pot apare discrete tulburări hipoxice, manifeste peste 6 000 m, pentru ca peste 8 000 m, moartea prin hipoxie să se instaleze rapid.

Scăderea concentrației oxigenului apare — cum am menționat — doar în situații deosebite. S-a ridicat în prezent și problema consumării rezervelor de oxigen ale pământului ca urmare a dezechilibrului creat prin consumul foarte mare produs de procesele de combustie necesare obținerii de energie și reducerea concomitentă a zonelor verzi și în special a fondului forestier, plantele cu clorofilă fiind cei mai importanți producători de oxigen, rezultat în urma procesului de asimilare clorofiliană. Într-adevăr, un ha de pădure produce în zona temperată oxigenul necesar pentru cca 10 persoane, considerând că o persoană consumă în medie 250 kg O_2/an. Pe de altă parte arderea completă a 1 kg de benzină de către automobile sau de către avioane consumă cca 3,5 kg oxigen. Perspectivele nu sunt totuși atât de puțin favorabile, dacă ținem seama de rezervele imense de oxigen, cifrate la cca 2 000 kg/m^3 precum și de faptul că prin calcule s-a demonstrat că în cele mai nefavorabile condiții, arderea tuturor rezervelor de combustibil fosil nu poate reduce concentrația O_2 din atmosferă cu mai mult de 3% (de la 21% la 18%). Totuși conservarea și protejarea vegetației — îndeosebi a pădurilor — reprezintă un factor important de păstrare a echilibrului oxigenului în atmosferă.

Creșterea concentrației oxigenului nu provoacă tulburări decât în măsura în care se asociază cu presiune crescută, situație în care apar fenomene nervoase (convulsii) și pulmonare. Condițiile pentru apariția acestor tulburări sunt accidentale.

Bioxidul de carbon găsit în atmosferă în proporție de 0,03% nu produce tulburări manifeste decât în situațiile în care este împiedicată trecerea gazului din sângele venos în alveola pulmonară și eliminarea lui prin aerul expirat. De fapt fenomenele toxice apar în momentul în care presiunea parțială a CO_2 din aer crește atât de mult încât împiedică eliminarea acestui catabolit. Inițial apare o creștere a CO_2 din sânge (hipercapnie) mai puțin datorită pătrunderii lui din aerul exterior, cât datorită autointoxicării organismului. Pe măsură ce crește concentrația în aerul atmosferic, intervine și solubilizarea lui în plasma sanguină datorită presiunii parțiale crescute; la autointoxicare se asociază intoxicația exogenă.

Primele tulburări apar în jurul concentrației de 3% manifestată prin tulburări respiratorii (accelerarea respirației), apare apoi cianoza, ur-

mată de tulburări respiratorii şi circulatorii însoţite de fenomene legate de dezechilibrul acido-bazic. La 8% concentraţie, posibilitatea de supravieţuire este limitată la timp foarte scurt pentru ca la 20% să survină moartea fulgerătoare prin inhibarea centrului respirator. Creşteri importante ale bioxidului de carbon pot să apară în încăperi ermetic închise în care se găsesc oameni, animale sau alte surse de CO_2. De asemenea pot apare în încăperi în care se produc fermentaţii, în mine, în zone declive (gropi adânci, puţuri părăsite), în care au loc procese naturale de fermentaţie, în cala vapoarelor care transportă materiale care fermentează etc. În toate aceste împrejurări expunerea la bioxid de carbon are un caracter accidental.

Din punct de vedere al igienei, bioxidului de carbon are şi valoarea de indicator al viciării aerului, deci la modificărilor fizico-chimice ale aerului din încăperi populate. Stabilit încă de la sfârşitul secolului trecut la limita de 0,1% sau 0,07% (concentraţie mult mai mică decât cea toxică) pentru estimarea viciării aerului din încăperi, stă la baza calculului pentru stabilirea necesarului de schimb de aer prin ventilaţie în spaţiile populate.

În ultimii ani s-a constatat o oarecare tendinţă de creştere a concentraţiei CO_2 în atmosferă, creştere care a fost atribuită volumului imens de combustibil care se arde în scopul obţinerii de energie, combustii din care rezultă o cantitate mai mare de CO_2 decât poate utiliza vegetaţia sau fixa apele de suprafaţă. Creşterea rezultată din acest dezechilibru nu prezintă riscuri actuale pentru societate, dar s-a emis ipoteza că creşterea — chiar discretă — a concentraţiei lui în atmosferă ar constitui un ecran parţial pentru radiaţiile infraroşii emise de suprafaţa solului, cu riscul creşterii treptate a temperaturii pământului (fenomenul de seră). Până în prezent această ipoteză nu a fost confirmată, observându-se dimpotrivă, o uşoară scădere a temperaturii, cel puţin în emisfera nordică.

Cu excepţia ozonului, care în concentraţii mari este iritant al căilor respiratorii şi mucoasei, celelalte gaze componente ale aerului nu au efecte notabile asupra sănătăţii, iar azotul nu exercită efecte nocive decât în condiţii de presiune crescută (scafandrii, lucrărorii din chesoane) când poate provoca tulburări de disbarism.

2.3. POLUAREA AERULUI

Conform definiţiei prezentată mai sus, poluanţii din aer pot fi substanţe străine de compoziţia normală a aerului sau substanţe care intră în această compoziţie şi care în funcţie de concentraţie sau/şi timp de acţiune exercită un efect nociv asupra omului sau mediului.

2.3.1. NATURA AGENŢILOR POLUANŢI

Din punct de vedere al naturii acestor poluanţi, ei pot fi clasificaţi în două grupe:

Suspensii sau aerosoli care sunt formaţi din particule lichide sau solide de dimensiunea cuprinsă între 100 μm şi 0,001 μm. La dimensiune mai mare, stabilitatea în atmosferă este atât de redusă, încât sistemul

dispers practic nu se poate constitui, iar dimensiunile sub 1 μm fac parte din domeniul dispersiilor moleculare.

Acest sistem dispers se clasifică în funcție de dimensiune și comportare în atmosferă, în 3 categorii:

— suspensii mai mari de 10 μm. Acestea au stabilitate mică în aer, sedimentând în atmosferă imobilă cu viteză uniform accelerată și care au putere de difuziune mică;

— suspensii cu diametrul cuprins între 10 μm și 0,1 μm. Se caracterizează prin faptul că în aer imobil sedimentează cu viteză uniformă conform legii Stokes, frecarea față de moleculele de aer anulând accelerația; stabilitatea acestor aerosoli este mai mare, ca și puterea lor de difuziune;

— suspensii cu dimensiunea mai mică de 0,1 μm. Stabilitatea în atmosferă este foarte mare, în atmosferă imobilă nu se depun, ci — fiind de dimensiune coloidală — se deplasează cu mișcări browniene. Capacitatea de difuziune a acestor aerosoli este foarte mare, similară cu cea a gazelor.

Pe lângă semnificația de ordin fizico-chimic pe care o prezintă această clasificare, este de menționat că importanță sanitară au în special ultimele două categorii prin faptul că particulele mai mari de 10 μm se reține — în cursul respirație — în căile respiratorii superioare și se elimină repede din plămâni. Particulele în suspensie mai mici de 5—10 μm putând ajunge în cursul respirației până la nivelul alveolei pulmonare constituie așa-numiții „aerosoli respirabili" cu potențial nociv ridicat.

Aerosolii poluanți pot fi — din punct de vedere al stării de agregare — solizi sau lichizi. Cei lichizi sunt reprezentați de gaze sau vapori condensați în atmosferă sau dizolvați în aerosolii de apă atmosferică (ceață). Un exemplu dintre cele mai cunoscute îl reprezintă ceața acidă care se formează în zone intens poluate cu oxizi de sulf. Aerosolii solizi sunt reprezentați de pulberi, constituind unul dintre cei mai răspândiți poluanți. Foarte diferite ca dimensiuni și natură chimică, aprecierea nocivității nu se face complet decât determinând atât cantitatea, cât și natura chimică și dimensuinile. Efectul asupra sănătății, depinzând de toate aceste caracteristici, este de asemenea foarte divers. Din acest punct de vedere se clasifică în pulberi toxice (care determină manifestările patologice specifice substanței toxice componente) și netoxice. Acestea din urmă, diferite și ele ca natură și în funcție de aceasta pot exercita efecte iritante, cancerigene, alergizante, fotodinamice, infectante și fibrozante.

Gazele și vaporii toxici reprezintă poluanții prezenți în atmosferă sub formă gazoasă. Foarte diverși din punctul de vedere al naturii chimice, au stabilitate mare în atmosferă, precum și mare putere de difuziune. Ambele aceste caracteristici depind mai puțin de natura chimică a substanței, cât în primul rând de caracteristicile fizice ale atmosferei. Temperatura crescută crește volatilitatea, iar cea scăzută favorizează condensarea și trecerea din starea gazoasă în cea de aerosol. Umiditatea crescută, de asemenea poate prin dizolvarea în vapori de apă condensați, să schimbe starea de agregare a substanțelor gazoase. Radiațiile, în special ultraviolete, pot duce prin reacții fotochimice la transformări chimice importante.

Efectul realizat asupra organismului depinde de natura chimică a substanței, concentrația și timpul de acțiune. Cum pentru poluanții atmosferici poarta principală de pătrundere în organism este reprezentată de aparatul respirator, solubilitatea în apă (respectiv în mucusul bronșic) a poluanților gazoși prezintă deosebită importanță; cu cât solubilitatea este mai mare, efectul toxic este mai redus; poluantul, fiind reținut în proporție mare în zonele superioare ale arborelui bronșic, poate fi repede eliminat.

Pătrunși în atmosferă, poluanții pot reacționa chimic cu constituenții atmosferici sau cu alți poluanți prezenți. Pot rezulta astfel noi substanțe cu agresivitate mai mare sau mai mică asupra omului sau mediului.

Dintre reacțiile cele mai frecvent întâlnite menționăm fenomenele de oxidare fotochimică declanșate în primul rând de radiațiile ultraviolete din atmosferă. În acest fel SO_2 poate trece în SO_3 cu formarea ulterioară a aerosolilor de acid sulfuric. Aceștia pot reacționa cu substanțe alcaline, formând sulfații (de obicei sulfați acizi). Fenomenul a fost observat frecvent, sulfații din atmosferă coexistând cu SO_2 sau apărînd — cu oarecare latență — după pătrunderea SO_2 în atmosferă. Fenomenul poate fi catalizat — în afară de radiațiile ultraviolete — și de poluanți industriali cu efect oxidant.

Reacții fotochimice complexe guvernează și formarea smogului fotochimic oxidant produs de gazele de eșapament ale autovehiculelor, implicați fiind în formarea acestui tip de poluare hidrocarburile, oxizii de azot și radiațiile ultraviolete solare.

2.3.2. SURSELE DE POLUARE A AERULUI

Sursele de poluare a ferului pot fi clasificate în două grupe: surse naturale și surse artificicale (rezultate din activitatea umană).

Sursele naturale de poluare a aerului nu provoacă decât în mod excepțional poluări importante ale atmosferei. Cea mai comună dintre poluările naturale este poluarea cu pulberi provenite din erodarea straturilor superficiale ale solului, ridicate de vânt până la o anumită altitudine. Furtunile de praf pot constitui uneori factori de poluare care pot influența și asupra sănătății populației, în apropierea unor zone aride sau de deșert. În anumite condiții meteorologice s-au semnalat transporturi masive de praf de sol până la distanțe apreciabile de locul de producere, fenomen care s-a observat și în țara noastră.

De asemenea între sursele naturale de poluare putem menționa erupțiile vulcanice, emanațiile de gaze din sol, poluarea produsă de procese naturale de descompunere în sol a substanțelor organice, incendiile din păduri etc.

Sursele artificiale sunt mult mai importante, înmulțirea acestora constituind cauze pentru care protecția aerului reprezintă o problemă vitală a lumii contemporane. Aceste surse sunt o urmare a activității omului, progresul societății, în primul rând procesul de industrializare și urbanizare, având drept fenomen de însoțire poluarea mediului — implicit și poluarea aerului.

Aceste surse de poluare a aerului pot fi clasificate în surse staţionare şi surse mobile.

Sursele staţionare cuprind procesele de combustie şi procesele industriale diverse.

Procesele de combustie — arderea combustibilului pentru obţinerea de energie — sunt folosite în scopuri industriale (centrale electrice etc.), pentru realizarea energiei calorice necesare încălzirii sau pentru incinerea reziduurilor.

Principalii combustibili folosiţi în prezent şi care vor fi folosiţi şi în viitorul apropiat sunt combustibilii fosili (cărbune, petrol, gaze naturale), energia atomică furnizând încă o proporţie redusă din totalul energiei necesare, iar utilizarea energiei solare constituind o rezervă a viitorului.

Teoretic printr-o ardere completă a unui combustibil pur ar rezulta numai bioxid de carbon şi apă, substanţe practic lipsite de nocivităţi considerabile. În practică însă nici combustibilii nu sunt puri şi nici procesul de ardere nu este complet. Rezultă deci din aceste procese de ardere o cantitate de produşi secundari care intră în compoziţia fumului şi care sunt emişi în atmosferă. Cantitatea lor este cu atât mai mare cu cât combustibilul conţine mai multe impurităţi şi arderea este mai puţin completă.

Cărbunele constituie combustibilul cel mai frecvent folosit, existând rezerve mondiale importante. Există o varietate mare de tipuri de cărbune folosite, prezenţa impurităţilor depinzând de gradul de puritate. Tipurile de cărbune cu puţine impurităţi sunt relativ scumpe, în procesele de ardere utilizându-se frecvent şi cărbune inferior. Fumul rezultat conţine atât suspensii — formate din cărbune şi cenuşă — cât şi gaze. Suspensiile conţin carbon, siliciu, aluminiu, oxizi de fier, precum şi — în cantităţi variabile — zinc, cadmiu, vanadiu, nichel, seleniu etc. Gazele conţin — pe lângă vapori de apă — oxizi de azot, bioxid de sulf, oxid de carbon, acid fluorhidric, aldehide şi alte hidrocarburi. Dintre poluanţii principali emişi, conţinutul de cărbune, oxid de carbon şi oxizi de azot, depinde de tipul şi calitatea arderii, în timp ce conţinutul de cenuşă şi bioxid de sulf în primul rând de calitatea cărbunelui. De menţionat că în momentul arderii se pot forma hidrocarburi policiclice cu efect cancerigen — în special benzo-a-piren — care condensează repede pe particulele în suspensie.

Produşii de petrol reprezintă de asemenea combustibili frecvent folosiţi în procesele de combustie din sursele staţionare. Principalii poluanţi emişi în atmosferă sunt oxizii de azot, oxidul de carbon, bioxidul de sulf (dependent de concentraţia sulfului în petrol), hidrocarburi — printre care şi hidrocarburi policiclice (benzo-a-piren) — precum şi suspensii conţinând carbon şi cenuşă bogată în sulfaţi, precum şi alte substanţe printre care sunt de menţionat seleniul şi vanadiul.

Gazele naturale sunt combustibilul cu potenţialul poluant cel mai redus. În mod constant, pe lângă bioxid de carbon şi apă, se emit în atmosferă oxizi de azot la care se pot adăuga, în funcţie de calitatea arderii, oxid de carbon, hidrocarburi şi — uneori — particule în suspensie. Valoarea economică ridicată precum şi rezervele mondiale limitate fac însă ca gazele naturale să fie tot mai puţin utilizate pentru combustie.

Dintre sursele industriale, centralele termo-electrice reprezintă sursa cea mai importantă de poluare a aerului prin procese de combustie, zona poluată limitându-se însă la teritoriul aflat sub influenţa centralei. Încălzitul locuinţelor — prin faptul că sursele de poluare se află răspândite pe teritoriul localităţilor — poate constitui o sursă foarte importantă de poluare a aerului, în unele ţări din lume fiind pe primul loc.

Incinerarea gunoiului urban în incineratoare — puţin practicate încă la noi în ţară — poate constitui o sursă de poluare a aerului. Poluanţii majori sunt reprezentaţi de fumul negru (particule de carbon) şi cenuşă, la care se adaugă oxid de carbon, aldehide şi alte hidrocarburi. Oxizii de azot şi bioxidul de sulf sunt în cantităţi relativ reduse. Se semnalează prezenţa clorului ionic şi a acidului clorhidric rezultat din arderea clorurii de polivinil şi a altor materiale plastice, precum şi a fluorurilor, cianurilor şi fosfaţilor. Materialele arse fiind foarte diverse şi natura poluanţilor este variată.

Arderea gunoaielor cu flacără liberă — practicată în special în mediul rural — emite ca poluanţi principali suspensii (cenuşă şi fum negru), oxid de carbon, hidrocarburi şi acizi organici.

Procesele industriale diverse reprezintă surse de poluare a aerului de foarte mare importanţă datorită diversităţii mari de poluanţi emişi precum şi datorită agresivităţii ridicate a multora dintre aceştia. Din punctul de vedere al volumului total de poluanţi emişi, precum şi al teritoriilor afectate, sursele industriale de poluare se găsesc — în cele mai multe ţări din lume, inclusiv în ţara noastră — în urma combustiilor sau a surselor mobile, importanţa lor constând tocmai în diversitatea poluanţilor şi în nocivitatea lor ridicată. Teritoriile afectate se limitează la cele situate în apropierea industriilor (km sau cel mult zeci de km). Riscurile pentru sănătate şi/sau degradarea mediului pot fi foarte mari în absenţa unor măsuri adecvate de protecţie în aceste teritorii.

În funcţie de profilul industriei, de procesele tehnologice şi de eficienţa sistemelor de epurare, volumul şi natura emisiilor poluante sunt foarte diferite.

Metalurgia feroasă emite ca principali poluanţi : oxizi de fier, mangan, arsen, nichel, silicaţi, cărbune, fluoruri, oxid de carbon, oxizi de sulf şi sulfaţi, hidrogen sulfurat etc.

Metalurgia neferoasă poate elimina în atmosferă oxizi de Pb, Zn, Cu, Ba, Cd, fluoruri, oxizi de sulf, oxid de carbon, oxizi de azot etc. Fabricile de aluminiu au drept poluanţi principali acidul fluorhidric şi fluorurile.

Industria materialelor de construcţii poluează atmosfera îndeosebi prin suspensii, pe primul loc situându-se fabricile de ciment, pulberile emise de acestea răspândindu-se pe distanţe foarte mari. Deşi nu prezintă nocivităţi foarte mari pentru om, constituie un factor important de disconfort şi degradare a mediului ambiant. În funcţie de profilul industriei (fabrici de ceramică, materiale refractare, cărămidă, topitorii de asfalt etc.) pot rezulta fluoruri, silicaţi, azbest, monoxid de carbon etc.

De la industria chimică rezultă de asemenea o paletă foarte largă de poluanți, dependenți de profilul acestora și procesul tehnologic. Menționăm acidul fluorhidric și fluorurile (fabrici de îngrășăminte superfosfatice etc.) bioxidul de sulf și acidul sulfuric (fabrici de acid sulfuric, îmgrășăminte superfosfatice, industria farmaceutică, industria textilă etc.), hidrogen sulfurat (fabrici de vâscoză, insecto-fungicide, cauciuc sintetic etc.) sulfură de carbon (fabrici de hârtie, vâscoză etc.), mercaptani (fabrici de celuloză, de vâscoză, industria petrochimică etc.), oxizi de azot (fabrici de acid azotic, fabrici de acid sulfuric, fabrici de îngrășăminte azotoase etc.), clor și acid clorhidric (fabrici de clor, de acid clorhidric, de pesticide, de mase plastice, de celuloză și hârtie, industria farmaceutică etc.), hidrocarburi (industria petrochimică, fabrici de cauciuc sintetic și alți polimeri etc.) etc.

Sursele mobile sunt reprezentate de către mijloacele de transport rituere, feroviare, aeriene și maritime. Dintre acestea pe primul loc din punctul de vedere al poluării aerului se situează autovehiculele.

Mijloacele de transport feroviar constituiau în trecut surse importante de poluare a aerului, datorită folosirii pentru tracțiune a locomotivelor cu abur, care ardeau cărbune. Datorită arderii incomplete rezultă o emisie apreciabilă de fum, în special în zona gărilor și a depourilor. Utilizarea tot mai largă a tracțiunii electrice și diesel-electrice a redus mult semnificația acestor surse.

Transporturile maritime reprezintă surse de poluare a aerului numai în zonele din imediata vecinătate a porturilor, iar cele aeriene, cu toată emisia importantă de gaze din timpul zborului și îndeosebi la decolare, nu constituie încă surse notabile. Ipoteza reducerii transparenței atmosferei datorită emisiilor poluante la mare altitudine nu a fost confirmată în condițiile actuale de trafic aerian.

Transporturile auto sunt dimpotrivă surse deosebit de importante, constituind pentru anumite țări sau localități principalele surse de poluare. Astfel în S.U.A. 60% din totalul emisiilor poluante provin de la autovehicule, iar în unele localități ajung până la 90%.

Emisiile de poluanți ale autovehiculelor prezintă două particularități; în primul rând eliminarea se face foarte aproape de sol, fapt care duce la realizarea unor concentrații ridicate la înălțimi foarte mici, chiar pentru gazele cu densitate mică și mare capacitate de difuziune în atmosferă. În al doilea rând emisiile se fac pe întreaga suprafață a localității, diferențele de concentrații depinzând de intensitatea traficului și posibilitățile e ventilație a străzii. Ca substanțe poluante, formate dintr-un număr foarte mare (sute) de substanțe, pe primul loc se situează gazele de eșapament. Volumul, natura și concentrația poluanților emiși depind de tipul de autovehicul, de natura combustibilului și de condițiile tehnice de funcționare. Din totalul substanțelor eliminate în atmosferă următoarele sunt considerate caracteristice acestui tip de poluare:

— oxidul de carbon este constant eliminat în gazele de eșapament, cantitatea lui fiind mai mare la mersul relanti al motorului și în momentul demarajelor. Se estimează în medie că se elimină cca 275 g la 1 l benzină

arsă într-un motor în patru timpi cu aprindere prin scânteie şi 7 g la un motor Diesel. Deşi oxidul de carbon rezultă din orice proces de ardere, constituie un factor important de poluare a aerului în special cel provenit de la autovehicule, datorită eliminării lui în apropiere de sol. Având densitate puţin mai mică decât cea a aerului, eliminarea lui la înălţime prin coşuri evită concentrarea la nivelul de respiraţie al omului;

— oxizii de azot (NO_x) — respectiv mono şi bioxid de azot — se elimină de asemenea constant şi în cantitate relativ ridicată (cca 13,5 g pentru 1 litru benzină la motoarele cu ardere prin scânteie şi 26,5 g la motoarele Diesel). În afara nocivităţii lor proprii, stau la baza unor reacţii fotochimice din atmosferă care au loc în prezenţa NO_x, a hidrocarburilor şi radiaţiilor solare şi duc la formarea substanţelor care pun în libertate oxigen atomic (poluarea fotochimică oxidantă) cu efect iritativ pronunţat, poluare foarte caracteristică unor localităţi (Los Angeles, Tokio etc.);

— hidrocarburile se emit de toate tipurile de autovehicule în cantităţi de cca. 24 g pentru 1 l de benzină în cazul motoarelor cu aprindere prin scânteie şi 16,3 g în cazul motoarelor Diesel. Aceste hidrocarburi cuprind hidrocarburi aromatice, olefine, naftene, parafine, precum şi hidrocarburi policiclice cu efect cancerigen de tipul benzo-a-pirenului sau naftil-perilenului. Generează discofort prin mirosul caracteristic iar în funcţie de natura lor, pot exercita efecte nocive asupra sănătăţii, inclusiv efecte cancerigene, şi contribuie la formarea poluării fotochimice oxidante;

— suspensiile sunt formate în special din particule de carbon care absorb o serie din gazele eliminate. Cantitatea emisă se cifrează în medie la 1,5 g pentru 1 l benzină la motoarele cu aprindere prin scânteie şi la 13 g la motoarele Diesel. Nocivitatea lor este legată de creşterea concentraţie suspensiilor din aer, dar şi de substanţele absorbite — îndeosebi hidrocarburi.

— Plumbul este eliminat numai de motoarele cu aprindere prin scânteie, rezultând din tetraetilul sau tetrametilul de plumb folosit ca antidetonant în benzina folosită în special de motoarele cu indice de compresie mare. Prin ardere, plumbul organic este transformat în plumb mineral, crescând în mod constant expunerea la plumb a populaţiei. Deşi nu constituie în mod direct un factor major de risc, contribuie la creşterea aportului de plumb pentru organismul uman, adăugându-se la aportul hidric şi alimentar. Plumbul fiind o substanţă care se acumulează în organism, orice aport suplimentar include un risc potenţial.

Pe lângă aceşti poluanţi menţionăm o serie de substanţe care se adaugă benzinei sau uleiurilor pentru a le îmbunătăţi calităţile (antioxidanţi, lubrifianţi, anticorozivi, detergenţi etc.) care pot contribui la poluarea atmosferei.

Din punctul de vedere al poulării atmosferei, motoarele în doi timpi sunt cele mai poluante, rezultând în cantitate mare şi produşii de ardere a uleiului, cantitate care creşte la regim de turaţie redusă şi la demaraje. Motoarele în patru timpi cu aprindere prin scânteie elimină plumb, mai

mult monoxid de carbon şi hidrocarburi, în timp ce motoarele Diesel emit cantităţi mai mari de oxizi de azot şi suspensii.

Gradul de uzură ridicat, reglările necorespunzătoare etc. ale motoarelor pot creşte mult cantitatea de poluanţi care se emit în atmosferă.

2.3.3. FACTORI CARE INFLUENŢEAZĂ POLUAREA AERULUI (FENOMENUL DE POLUARE ŞI AUTOPURIFICARE)

Poluanţii emişi în atmosferă sunt supuşi fenomenului de autopurificare care cuprinde în esenţă procesul de diluare, de transformare chimică şi de depunere (sedimentare). Procesele de diluare şi depunere duc întotdeauna la scăderea concentraţiei, cel de transformare chimică este inconstant, tardiv, uneori putând avea ca rezultat apariţia unor substanţe cu agresivitate mai mare. Un exemplu de transformare chimică imediată care scade nocivitatea poluanţilor este reacţia dintre clor şi amoniac cu formarea clorurii de amoniu, mai puţin agresivă şi puţin stabilă în atmosferă. Mai important este fenomenul de diluţie şi sedimentare, care este condiţionat de proprităţile substanţelor poluate şi de condiţiile mediului aerian în care pătrund.

În ceea ce priveşte natura poluanţilor, suspensiile au stabilitate mai mică în atmosferă decât gazele şi o capacitate de difuzie mai redusă, stabilitate care este cu atât mai mică cu cât dimensiunea şi masa sunt mai mari. Au deci — în raport cu gazele — capacitate mai redusă de a se dilua în aer, în schimb sedimentează mai uşor.

Gazele difuzează mai uşor în atmosferă, capacitatea de difuzie şi implicit diluarea fiind invers proporţională cu densitatea. Gazele cu densitate mare (de ex. clorul, vaporii de mercur etc.) se acumulează la nivelul solului, cele cu densitate mică (de ex. oxidul de carbon) se ridică repede în straturile superioare ale atmosferei.

Dintre factorii de mediu care influenţează autopurificarea şi deci realizarea unor concentraţii mai mari sau mai mici, menţionăm: caracteristicile emisiilor, factorii meteorologici, factorii geografici şi factorii urbanistici.

Emisiile influenţează procesul poluării şi autopurificării prin natura şi volumul emisiilor poluante, în funcţie de acestea putând fi depăşită capacitatea de autopurificare a bazinului aerian. Eliminările pot fi continui sau discontinui, în acest ultim caz existând şi variaţiile corespunzătoare emisiei. Viteza şi temperatura poluanţilor emişi pot influenţa procesul de autopurificare, în sensul că viteza şi/sau temperatura ridicată la emisie are tendinţa de a proiecta la înălţime mai mare poluanţii, facilitând astfel diluarea lor în aer.

Modul de eliminare în atmosferă joacă de asemenea un rol important. În cadrul surselor staţionare, sistemul organizat (coşuri, guri de ventilaţie) duce la o localizare a emisiilor, zona de maximă poluare este limitată situându-se la oarecare distanţă, în timp ce emisiile neorganizate sunt difuze cu formarea unui teritoriu intens poluat în jurul locului de eliminare. Înălţimea la care se face emisia influenţează procesul de autopuri-

ficare în sensul că eliminările la înălțime mare favorizează diluarea în aer și crește distanța la care se atinge concentrația maximă la nivelul solului, concentrație care va fi mai mică decât în cazul emisiei de poluanți la înălțime redusă.

Sursele mobile prezintă caracteristicile menționate anterior; eliminările distribuite pe o suprafață mare și înălțime foatre mică conduc la realizarea unor concentrații relativ ridicate (diluții mici) în apropierea locului de emisie.

Factorii meteorologici influențează procesele de autopurificare prin temperatura aerului, umiditatea aerului, precipitațiile, curenții de aer și radiațiile.

În ceea ce privește temperatura aerului, modificările de densitate au influență neglijabilă, de mare importanță fiind însă gradientul termic. Situația obișnuită în care temperatura scade cu înălțimea favorizează diluarea poluanților și realizarea unor concentrații mai mici, deoarece prin curenții ascensionali, poluanții sînt antrenați spre altitudini mari. În cazul apariției la o anumită altitudine a unui strat de aer cald (strat de inversie termică) difuzia în altitudine este împiedicată, poluanții acumulându-se în apropierea solului. Fenomenul este cu atât mai nefavorabil cu cât plafonul de inversie este mai jos și mai stabil. Inversiile termice sunt frecvente îndeosebi în perioadele de vreme instabilă (toamna, început de iarnă, început de primăvară) și în anumite condiții geografice (văi, depresiuni)

Umiditatea crescută a aerului împiedică în general difuzia și deci diluarea poluanților în aer, iar suspensiile constituie nuclei de condensare care favorizează apariția ceței. Ceața este de fapt una din condițiile meteorologice cele mai defavorabile autopurificării, prin reducerea capacității de difuzie. În plus, în ceață se dizolvă poluanții solubili în apă, putând conferi ceței proprietăți toxice.

Precipitațiile, favorizând depunerea pe sol a poluanților din atmosferă, joacă un rol purificator important. În schimb apa din precipitații își poate modifica proprietățile naturale datorită dizolvării unor poluanți, fenomen care se poate produce și la altitudine mare și/sau la distanțe apreciabile de locul de emisie. Se citează astfel scăderea apreciabilă a pH-ului ploii în peninsula Scandinavică, fenomen care se presupune a fi datorat existenței la altitudini a unui transport de poluanți acizi (SO_2 care a fost oxidat la SO_3 cu formare de acid sulfuric), proveniți din Anglia și zona industrială din nordul Germaniei.

Curenții de aer favorizează autopurificarea facilitând diluarea poluanților în atmosferă; în schimb pot deplasa pulberile și gazele până la distanță considerabilă de locul de emisie. Zonele situate pe direcția curentului de aer dominant în raport cu sursele de poluare sunt întotdeauna cele mai afectate. Calmul atmosferic constituie o condiție defavorabilă în sensul că favorizează concentrarea agenților poluanți în jurul zonei de emisie.

Radiațiile solare prin spectrul caloric împiedică condensarea vaporilor de apă pe suspensii — efect care este favorabil autopurificării; prin

spectrul luminos și ultraviolet poate produce reacții fotochimice cu formarea de compuși novici (transformarea SO_2 în SO_3, formarea substanțelor oxidante în prezența hidrocarburilor și oxizilor de azot etc.).

Factorii geografici mai importanți pentru fenomenul de autopurificare a atmosferei sunt: relieful, prezența oglinzilor de apă și vegetația.

Relieful intervine în procesul autopurificării prin influența pe care o exercită asupra condițiilor meteorologice și îndeosebi asupra posibilităților de ventilație a teritoriului expus poluării. Astfel relieful plat caracterizat prin prezența aproape permanentă a curenților de aer facilitează diluarea agenților poluanți. În schimb zonele situate în văi sau depresiuni, cu ventilație mai redusă, sunt expuse poluării. De asemenea frecvența inversiilor termice este mai mare în aceste zone.

Vegetația constituie un element autopurificator important al atmosferei, efectul cel mai pronunțat avându-l copacii, respectiv pădurile Abstracție făcând de capacitatea mare de fixare a bioxidului de carbon în procesul fotosintezei, vegetației contribuie și la reducerea altor poluanți gazoși și a aerosolilor. Potențialul filtrant cel mai pronunțat este față de pulberi, estimându-se spre exemplu că 1 ha de pădure de fag poate fixa 68 t de pulberi până a i se epuiza capacitatea de reținere, situație care practic nu se întâlnește, deoarece precipitațiile — spălând suprafața copacilor — regenerează vegetația și permite revenirea la potențialul filtrant inițial. Fenomenul de reținere a pulberilor se explică prin reducerea vitezei vântului, modificarea turbulenței atmoferei și prin proprietatea suprafețelor frunzelor și a părților lemnoase de a fixa elementele în suspensie.

De asmenea concentrația gazelor este redusă în zonele verzi, în special prin modificările de microclimat (turbulența atmosferei, aerul mai rece din pădure care favorizează curenții ascensionali și deci ventilația), dar și datorită capacității — chiar redusă — de a fixa anumiți poluanți gazoși (1 ha de pădure poate fixa cca. 300 kg SO_2 pe an).

Existența oglinzilor de apă contribuie la reducerea poluării prin proprietatea de a fixa atât suspensiile cât și unele gaze poluante. Prezența unor suprafețe întinse de apă (mări, lacuri mari) generează curenți de aer permițând o bună ventilație a teritoriului.

Factorii urbanistici favorizează sau împiedică autopurificarea aerului în funcție de modul cum influențează microclimatul urban și în special ventilația străzilor. Străzile înguste și prost ventilate, aglomararea mare a construcțiilor înalte, absența spațiilor verzi, constituie condiții favorabile menținerii și acumulării poluanților în atmosferă. Factorii urbanistici — importanți pentru orice tip de poluare — prezintă o importanță deosebită în cazul poluări provenite de la încălzitul locuințelor sau circulația autovehiculelor.

Multitudinea de factori care concură la realizarea unui anumit nivel de poluare într-un punct dat, explică variabilitatea mare în timp a concentrației poluanților. Două recoltări făcute în același punct, la scurt interval de timp una după alta, duc la rezultate foarte diferite. În cazul în care timpul de recoltare este diferit, concentrațiile găsite prezintă de asemenea deosebiri importante. Ca regulă generală se știe că în condițiile unei emisii constante, cu cât timpul de recoltare în același punct este mai

lung, cu atât concentrația de poluant găsită pe unitatea de volum de aer este mai mică. Aceasta demonstrează de fapt existența oscilațiilor permanente ale concentrației poluanților în aer, în funcție de toți factorii care o condiționează, și în primul rând de factorii meteorologici.

2.4. ACȚIUNEA POLUĂRII AERULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII POPULAȚIEI

Din punctul de vedere al acțiunii asupra sănătății putem distinge efectele directe și efectele indirecte (rezultate din acțiunea asupra mediului).

Efectele directe sunt reprezentate de modificările care apar în starea de sănătate a populației ca urmare a expunerii la agenți poluanți. Aceste modificări se pot traduce în ordinea gravității prin: creșterea mortalității, creșterea morbidității, apariția unor simptome sau modificării fiziopatologice, apariția unor modificări fiziologice discrete și/sau încărcarea organismului cu agentul sau agenții poluanți.

În condițiile obișnuite, expunerea la un singur poluant este excepțională, de obicei populația fiind supusă acțiunii unui amestec de poluanți în concentrații relativ mici. Din această cauză apariția unor intoxicații acute este excepțională.

Efectele directe ale poluarii aerului asupra sănătății pot fi clasificate în efecte imediate și efecte de lungă durată.

Efectele imediate sunt caracterizate prin modificări prompte ale mortalității sau morbidității populației ca urmare a creșterii nivelului de poluare a aerului.

Efectul imediat cel mai brutal a fost descris în situațiile de poluări excesive (dezastre produse de poluarea aerului) cum au fost cele de pe valea Meusei (1930), Donora (1948), și Londra (1952). În aceste situații, poluanții acumulați în atmosferă datorită condițiilor meteorologice nefavorabile au dus la creșterea importantă a mortalității și morbidității, îndeosebi prin boli acute și cronice respiratorii și prin boli cardiovasculare. Poluanții principali au fost pulberile și gazele iritante (în special SO_2) — în cazul accidentului de pe valea Meusei fiind incriminat și fluorul.

S-a constatat ulterior că — chiar în situații în care poluarea nu atinge niveluri excesive, ca în cazul accidentelor menționate —, creșterea nivelului de poluare poate fi urmată imediat de o creștere a morbidității și mortalității generale și prin boli respiratorii și cardiovasculare, cu condiția ca nivelul de poluare să fie suficient de mare. De asemenea — în aceleași condiții de poluare — s-a observat agravarea simptomelor la bolnavii de bronșită cronică. Aceste efecte imediate au fost descrise îndeosebi în Anglia și S.U.A., în condiții în care poluanții iritanți (pulberi de SO_2) atingeau concentrații relativ ridicate.

Din cercetările efectuate rezultă că la o creștere a concentrației zilnice de SO_2 peste 715 $\mu g/m^3$ și a suspensiilor (fumului) peste 750 $\mu g/m^3$ apare o ușoară creștere a mortalității generale (în special pe sema bolilor respiratorii cronice și a bolilor cardiovasculare), mortalitatea evidențiindu-se la concentrații zilnice de SO_2 peste 1 000 $\mu g/m^3$ și de suspensii (fum)

peste 1 200 $\mu g/m^3$; la concentrații zilnice de SO_2 mai mari de 1 500 $\mu g/m^3$ și de suspensii (fum) peste 2 000 $\mu g/m^3$ mortalitatea va depăși cu 20% nivelul mortalității existente în teritoriu. În ceea ce privește agravarea bronșitei cronice, aceasta devine evidentă când nivelul de poluare este caracterizat printr-o concentrație zilnică de SO_2 mai mare de 600 $\mu g/m^3$, și de suspensii (fum) mai mare de 300 $\mu g/m^3$.

Tot între efectele imediate sunt incluse și fenomenele iritative oculare și respiratorii produse de poluarea fotochimică oxidantă rezultată din interacțiunea razelor solare cu NOX și hidrocarburi, fenomen observat în localități intens populate cu gaze de eșapament și descris prima oară la Los Angeles. Agentul iritant este reprezentat de oxigenul atomic provenit din aceste reacții. Chiar fenomenul imediat este reprezentat de disconfortul provocat de iritație, expunerile prelungite și/sau repetate pot duce la manifestări patologice specifice iritațiilor de lungă durată.

De asemenea s-au descris cazuri de intoxicații acute ca urmare a unor avarii grave produse în industrii și eliminarea bruscă în atmosferă a unei cantități importante de gaze toxice, fenomen care constituie de fapt un accident, apariția lui fiind excepțională. Printre cele mai grave accidente a fost cel de la Poza Rica din Mexic din 1950, substanța toxică fiind în acest caz hidrogenul sulfurat.

Tot în cadrul efectelor imediate trebuie menționate și intoxicațiile care pot apare ca urmare a poluării aerului din încăperi (poluare interioară). Cele mai frecvente sunt intoxicațiile cu oxid de carbon rezultat din funcționarea defectuoasă a sistemelor de încălzit în locuințe sau din gazele de eșapament în garaje.

Efectele de lungă durată sunt caracterizate prin apariția unor fenomene patologice în urma expunerii prelungite la poluanții atmosferici. Aceste efecte pot fi rezultatul acumulării poluanților în organism, în situația poluanților cumulativi (Pb, F etc.), până când încărcarea atinge pragul toxic. De asemenea modificările patologice pot fi determinate de impactul repetat al agentului nociv asupra anumitor organe sau sisteme. Efectele de lungă durată apar după intervale lungi de timp de expunere care pot fi de ani sau chiar zeci de ani. Manifestările patologice pot îmbrăca aspecte specifice poluanților (intoxicații cronice, fenomene algerice, efecte carcinogene, mutagene și teratogene) sau pot fi caracterizate prin apariția unor îmbolnăviri cu etiologie multiplă, în care poluanții să reprezinte unul dintre agenții etiologici determinanți sau agravanți (boli respiratorii acute și cronice, anemii etc.).

Efectele de lungă durată sunt frecvent întâlnite în condiții de poluare medie, riscul de apariție al acestor îmbolnăviri fiind deci mult mai mare.

De asemenea trebuie subliniat faptul că numai excepțional acționează asupra organismului un singur agent poluant, în mod obișnuit poluarea aerului fiind caracterizată prin existența în atmosferă a unui amestec de substanțe poluante, a căror efect concomitent putând fi de însumare sau potențare.

Din punctul de vedere al acţiunii asupra organismului, poluanţii atmosferici pot fi împărţiţi în următoarele grupe:

— *Poluanţii iritanţi* realizează efecte iritative asupra mucoasei oculare şi îndeosebi asupra aparatului respirator. În acestă grupă intră pulberile netoxice, precum şi o sumă de gaze şi vapori ca bioxidul de sulf, bioxidul de azot, ozonul şi substanţele oxidante, clorul, amoniacul etc. Poluarea iritantă constituie cea mai răspândită dintre tipurile de poluare, rezultând în primul rând din procesele de ardere a combustibilului, dar şi de celelalte surse de poluări.

Poluanţii iritanţi determină modificări la nivelul căilor respiratorii, producând îndeosebi hipersecreţie de mucus şi alterarea activităţii cililor vibratili, precum şi la nivelul alveolei pulmonare (modificări ale surfactantului pulmonar, tulburări în activitatea macrofagelor alveolare). Reducând capacitatea de apărare a aparatului respirator acesta devine sensibil la orice agresiune externă.

Dintre bolile favorizate de poluanţi iritanţi, cele mai caracteristice sunt cele cuprinse în termenul de bronho-pneomopatii cronice obstructive, în care se include şi bronşita cronică, emfizemul pulmonar şi astmul bronşic.

Frecvenţa bronşitei cronice este crescută în tritoriile cu atmosferă poluată de agenţi iritanţi. Datele actuale sugerează că la o medie anuală a bioxidului de sulf din aer mai mare de 200 $\mu g/m^3$ asociată ce o concentraţie medie anuală de suspensii negre (fum, funingine) peste 150 $\mu g/m^3$ ne putem aştepta la o creştere a frecvenţei bronşitei cronice la populaţia adultă din mediul urban. De asemenea poluanţii iritanţi sunt factori agravanţi ai bronşitei cronice, favorizând trecerea de la bronşita cronică simplă la bronşita cronică complicată, stadiu de evoluţie gravă a bolii însoţit de fenomene de insuficienţă respiratorie. Poluanţii iritanţi favorizează şi apariţia la populaţia infantilă a unor boli ale căilor respiratorii superioare (rinofaringite, frecvent complicate cu otite) precum şi a fenomenelor de bronşită cronică (în special tuse şi dispnee).

Emfizemul pulmonar şi astmul bronşic sunt frecvent intricate cu bronşita cronică, s-a semnalat totuşi o creştere a frecvenţei crizelor de astm în condiţii de expunere la poluare iritantă precum şi o frecvenţă mai mare a emfizemului pulmonar.

Polunaţii iritanţi sunt incriminaţi şi ca agenţi agravanţi ai infecţiilor respiratorii acute microbiene şi virotice, atât ale adulţilor, cât şi ale copiilor, cu consecinţe importante de ordin social prin creşterea numărului de zile cu incapacitate de muncă şi a nevoii de asistenţă medicală, constituind totodată şi un factor favorizant şi agravent al bronşitei cronice.

Poluanţii fibrozanţi produc modificări fibroase la nivelul aparatului respirator. Printre cei mai răspândiţi sunt bioxidul de siliciu şi oxizii de fier, la care se adaugă compuşii de cobalt, bariu etc. Sunt mult mai agresivi în mediul industrial unde determină îmbolnăviri specifice care sunt excepţionale în condiţii de poluare a aerului. Totuşi poluarea intensă cu pulberi poate duce la discrete modificări fibroase pulmonare, printre primele semnalate în lume fiind aşa-zisele „pneumoconioze neprofesionale" descrise de N. Gh. Lupu şi Velican.

Poluanții toxici asfixianți sunt cei care împiedică asigurarea cu oxigen a țesuturilor organismului. Dintre poluanții atmosferici cu efect asfixiant cel mai important este oxidul de carbon, care formează cu hemoglobina un compus relativ stabil (carboxihemoglobina) și împiedică astfel oxigenarea sângelui și transportul de oxigen către țesuturi. În funcție de concentrația din aer și timpul de expunere se realizează o anumită proporție de carboxihemoglobină determinând fenomene toxice grave, rapid mortale, când proporția de carboxihemoglobină depășește 60% din hemoglobina totală. Intoxicația acută este relativ rară, apărând practic numai în spații închise în prezența unor surse importante de CO (în încăperi în care sistemele de încălzit funcționează defectuos, garaje, pasajele subterane pentru autovehicule etc.).

Mai frecvente sunt intoxicațiile cronice și unele modificării fiziologice (modificări ale reflexelor și sensibilității vizuale) descrise în special la persoanele care își desfășoară activitatea în străzi cu trafic auto intens (agenți de circulație, vânzători etc.), precum și la conducătorii de autovehicule de pe străzi intens circulate, deoarece sursa principală de CO în exterior este reprezentată de gazele de eșapament ale autovehiculelor. Fixarea CO pe hemoglobină fiind un fenomen reversibil, modificările fiziologice dispar scurt timp după ce expunerea la CO a încetat ; repetarea poate duce însă la apariția unor tulburări stabile, caracteristice intoxicației cronice (astenie, cefalee etc.).

Expunerea repetată la concentrații moderate de CO este incriminată și în etilogia aterosclerozei și în producerea infarctului de miocard la bolnavii cu tuburări coronariene. De asemenea poate provoca tulburări ale dezvoltării fătului la femeile însărcinate.

Hidrogenul sulfurat în concentrații ridicate poate de asemenea produce fenomene de asfixie prin paralizia centrilor respiratori cerebrali, fenomen care poate apare numai accidental.

Poluanții sistemici sunt agenți toxici care, după pătrunderea în circulația generală, determină leziuni specifice la nivelul anumitor organe sau sisteme.

În această grupă este cuprins un mare număr de substanțe poluante din atmosferă. Menționăm îndeosebi plumbul, agent poluant ubicuitar, prezent în apă și în alimente, provenind în aer din poluări industriale sau gazele de eșapament ale autovehiculelor. Are tendința de a se acumula în organism — îndeosebi în țesutul osos — de unde prin factori inductori poate fi din nou mobilizat. Afectează îndeosebi sistemul nervos și biosinteza hemoglobinei. Alt poluant sintetic relativ răspândit este fluorul, provenit din industrua aluminiului, industria siderurgică, fabricile de îngrășăminte fosfatice etc. Se acumulează de asemenea în țesutul osos, putând provoca leziuni osoase grave precum și tulburări metabolice prin inhibarea unui număr mare de procese enzimatice și prin acțiunea asupra unor glande endocrine (hipofiză, paratiroidă, tiroidă). Aportul se face atât din aer, cât și pe calea apei sau a alimentelor. Cadmiul reprezintă un poluant industrial care este tot mai mult luat în considerare, datorită toxicității sale ridicate cu efect îndeosebi asupra rinichiului. Printre

toxicii sistemici mai menţionăm manganul, mercurul, vanadiul, seleniul, fosforul etc. De asemenea în această grupă intră şi pesticidele organoclorurate şi organofosforice.

Poluanţii alergenici din atmosferă sunt cunoscuţi de multă vreme. Îndeosebi este cazul poluanţilor naturali (polen, fungi, insecte) precum şi a prafului din casă, responsabili de un număr foarte mare de alergii respiratorii sau cutanate. Pe lângă acestea se adaugă poluanţii proveniţi din surse artificiale — în special industriale — care pot emite în atmosferă o sumă de alergeni completi sau incompleţi. Pe primul loc din acest punct de vedere, se găseşte industria chimică (industria maselor plastice, industria farmaceutică, fabricile de insecticide etc.). Sunt semnalate şi situaţii cu apariţia unor fenomene alergice în masă, ca cel de la New Orleans din 1958 în care alergenul a fost identificat în praful provenit de la deşeuri industriale depuse în holde.

Poluanţi cancerigeni. Există foarte multe dificultăţi în estimarea rolului poluanţilor atmosferici ca factori etiologici ai cancerului. Totuşi creşterea frecvenţei cancerului îndeosebi în mediul urban, a impus luarea în considerare şi a poluanţilor atmosferici ca agenţi cauzali posibili, cu atât mai mult cu cât în zonele poluate au fost identificate în aer substanţe cert sau potenţial carcinogene.

Putem clasifica substanţele carcinogene prezente în aer în substanţe organice şi substanţe anorganice.

Dintre poluanţii organici cancerigieni din aer, cei mai răspândiţi sun t hidrocarburile policiclice aromatice ca benzo(a) piren, benz(a)a antracen, benzofluoranten etc. Cel mai răspândit este benzo(a) pirenul, provenind din procese de combustie atât fixe cât şi mobile. Ia naştere în timpul arderii, se volatilizează la temperatura ridicată şi condensează rapid pe elementele în suspensie. Substanţa cancerigenă este cunoscută de multă vreme, iar prezenţa în aer indică un risc crescut de cancer pulmonar. Efecte cancerigene se atribuie şi insecticidelor organoclorurate precum şi unor monomeri folosiţi la fabricarea maselor plastice.

Mai sunt incriminaţi ca genţi cancerigeni dibenzacridina, epoxizii, precum şi nitrosaminele în aer putând fi prezenţi precusorii acestora (nitriţii şi aminele secundare).

Menţionăm de asemenea că α şi β naftilamina, substanţa cert cancerigenă (provoacă cancer de vezică urinară) a căror prezenţă în mediul ambiant din jurul fabricilor de coloranţi de anilină a fost pusă în evidenţă încă de mult timp.

Dintre poluanţii cancerigeni anorganici menţionăm azbestul, arsenul cromul, cobaltul, beriliul, nichelul şi seleniul. Mai frecvent întâlnită în mediul indistrial, prezenţa lor în aer a fost semnalată şi în zonele din apropierea industriilor.

Un aspect deosebit îl prezintă azbestul, mai ubicuitar decât se presupunea cu câţiva ani în urmă şi a cărui prezenţă a fost demonstrată atât în atmosfera urbană cât şi în plămânii (corpi azbestozici pulmonari) unui procent apreciabil din populaţia urbană neexpusă profesional.

Se consideră de asemenea că şi poluanţii iritanţi ar favoriza dezvoltarea cancerului pulmonar în primul rând prin modificarea capacităţii de epurare a plămânului (inhibarea clearance-ului pulmonar), datorită hieprsecreţiei de mucus şi reducerii activităţii cililor vibratili.

Menţionăm de asemenea că s-au descris (mai ales la animalele de experienţă) efecte mutagene sau teratogene, pentru o serie de poluanţi din mediu, cum ar fi compuşi organoclorurati ,organofosforici, organomercurici, ierbicide de tipul acidului clorofenoxiacetic, unele substanţe anorganice (fluoruri, oxizi de azot) etc.

Efecte indirecte sunt reprezentate de modificările produse de poluarea aerului asupra mediului. Astfel pot fi alterate flora şi fauna, rezultând pagube economice, precum şi grave dezechilibre ecologice.

Acţiunea asupra plantelor şi animallor poate constitui — prin alterări ale unor mecanisme biologice — şi un indicator al nocivităţii potenţiale directe asupra omului.

Pentru substanţele toxice stabile în mediu şi care pot să polueze suprafeţe sau să fie metabolizate de către plante, există şi riscul pătrunderii în lanţul trofic al animalelor sau omului.

De asemenea poluarea aerului reduce radiaţia solară care ajunge la sol, scade luminozitatea şi favorizează apariţia ceţei, constituind factori de disconfort cu efect deprimant asupra omului.

Prin reducerea radiaţiei ultraviolete se accentuează carenţa în acest factor esenţial de mediu la care este supusă populaţia urbană.

Recent — în legătură cu radiaţiile ultraviolete — s-a semnalat faptul că unii poluanţi oxidanţi — de exemplu freonii folosiţi în spray-uri — ajung în straturile superioare ale atmosferei unde reduc pătura de ozon; rezultă o creştere a permeabilităţii atmosferei pentru aceste radiaţii şi implicit riscul unui exces de ultraviolet la nivelul solului.

De asemenea degradarea construcţiilor, a ţesuturilor şi diferitelor materiale constituie — pe lângă pierderea economică — şi un factor de disconfort pentru populaţie.

Trebuie menţionat şi disconfortul produs uneori de mirosul dezagreabil al unor poluanţi, chiar în limite de concentraţii în care nu produc tulburări importante.

2.5. METODOLOGIA DE CERCETARE SANITARĂ A POLUĂRII AERULUI

Cercetarea sanitară a poluării aerului cuprinde:

— cercetarea nivelurilor de poluare a aerului, în vederea stabilirii riscului pentru sănătatea populaţiei;

— cercetarea acţiunii poluarii aerului sănătăţii.

Cercetarea nivelurilor de poluare a aerului. Pentru determinarea concentraţiei poluanţilor din aer, a teritoriului expus poluarii, precum şi a evoluţiei în timp a fenomenului trebuie cunoscuţi toţi factorii care concură la realizarea unui anumit nivel de poluare, respectiv: emisiile poluante, factorii geografici şi climatici, precum şi cei urbanistici.

Emisiile poluante pot proveni de la diversele surse de poluări. Cunoaşterea lor permite stabilirea naturii poluanţiilor, a volumului în care aceştia sun eliminaţi în atmosferă, precum şi a punctelor în care sunt eliminaţi.

Poluanţii emişi de autovehicule şi sistemele de încălzit a locuinţelor se găsesc distribuiţi pe întreaga suprafaţă a localităţii (străzi intens circulate, centrale termice etc.). În ceea ce priveşte sursele industriale, acestea sunt mai grupate, realizând de obicei o poluare periuzinală pe o zonă mai mare sau mai mică în funcţie de potenţialul lor poluant.

Metodele de cunoaştere a emisiilor de poluanţi includ procedee mai simple sau mai complicate, în fucţie de amploarea cercetării şi de mijloacele materiale disponibile (personal, echipament etc.).

Cel mai simplu procedeu îl reprezintă utilizarea datelor existente la diferite instituţii sau organe centrale. Astfel pentru estimarea emisiilor poluante provenite de la sistemele de încălzit se pot folosi datele privitoare la natura combustibilului, cantitatea folosită, precum şi asupra sistemului sau sistemelor de încălzire existente în zonă, randamentul de încălzire etc. În cazul poluării produse de autovehicule putem estima emisiile cunoscând numărul acestora, natura şi cantitatea carburanţilor.

Pentru sursele industriale se pot obţine date referitoare la procesul tehnologic, noxele rezultate, sistemele de evacuare a gazelor (organizate, neorganizate), înălţimea coşurilor de evacuare, volumul şi compoziţia gazelor evacuate, regimul de funcţionare (continuu, cu 1—2 schimburi), existenţa sistemelor de epurare a gazelor şi eficienţa acestora.

O metodă mai exactă cuprinde folosirea chestionarelor care să includă întrebări privitoare la datele necesare cunoaşterii emisiilor, chestionare care pot fi trimise spre completare unităţilor producătoare de poluare (autoadministrare) sau pot fi completate de personalul propriu care efectuează ancheta. În cazul în care există personal suficient, acesta, pe lângă completarea chestionarului, poate efectua şi observaţii proprii privind identificarea surselor (organizate, neorganizate), relaţia cu teritoriul supus poluării, aprecieri asupra culorii, densităţii şi/sau mirosului poluanţilor emişi şi chiar unele determinări estimative simple cum ar fi utilizarea scării Ringelmann pentru aprecierea densităţii fumului.

În sfârşit, cea mai completă metodă de cunoaştere a emisiilor cuprinde determinările concentraţiei poluanţilor la locul de emisie. Metoda este aplicabilă în special la sursele industriale organizate, în parte prin sondaj şi la centrale termice sau autovehicule. Aceste măsurători pot fi cu caracter continuu, caz în care se obţin date complete asupra concentraţiei poluanţilor şi variaţiei acestora, sau pot fi efectuate periodic, volumul şi concentraţia poluanţilor emişi pe o perioadă mai lungă de timp fiind estimate prin calcul.

Datele obţinute privind emisiile poluante permit în primul rând stabilirea naturii agenţilor poluanţi, esenţială pentru alegerea metodelor de determinare a poluarii aerului (a emisiilor poluante). De obicei numărul de poluanţi este foarte mare şi practic nu este posibil de a efectua determinarea tuturor. Se recurge la determinarea celor mai caracteristici (indicatori), în raport cu cantitatea emisă şi agresivitatea pentru om şi mediu. Numărul de poluanţi indicatori folosiţi depinde în primul rând de posi-

bilităţile tehnice de care dispunem. Cel mai frecvent pentru poluările produse de arderea combustibililor fosili în focare fixe se utilizează bioxidul de sulf, oxizii de azot, pulberile în suspensie şi suspensiile negre (funingine).

Pentru poluarea produsă de autovehicule, indicatorii folosiţi de obicei sunt: oxidul de carbon, oxizii de azot, suspensiile negre (funingine), plumbul. Pentru poluarea aerului produsă de suse industriale, poluanţii caracteristici sunt în funcţie de profilul industriei respective.

Stabilirea ariei de răspândire a poluanţilor (teritoriul expus poluării) constituie cea de a doua etapă în cercetarea nivelului de poluare a aerului. Pentru a estima această zonă este necesară cunoaşterea emisiilor precum şi a condiţiilor meteorologice, geografice şi urbanistice ale teritoriului.

Stabilirea ariei poluante se poate face prin calcul şi/sau prin observaţie directă.

Determinarea prin calcul se realizează pe baza unor formule matematice care utilizează datele caracteristice privitoare la emisii şi principalele date meteorologice (temperatură, inversie termică, umiditate, curenţi de aer, ceaţă etc.), la care se pot adăuga şi cele privitoare la configuraţia terenului. Un procedeu mai exact — dar extrem de costisitor — este reproducerea experimentală pe machetă a situaţiei reale şi urmărirea difuziei poluanţilor în funcţie de diferite condiţii meteorologice.

Observaţia directă cuprinde cercetarea teritoriului, urmărindu-se efectele realizate de poluare asupra mediului (afectarea vegetaţiei, efectul asupra construcţiilor), date care se completează cu ancheta în populaţie privitoare la disconfortul creat de poluarea aerului. Ancheta se realizează cu ajutorul chestionarelor, stabilindu-se aleator un număr reprezentativ de familii pe întreg teritoriul, căutând a depăşi limita stabilită de calcul şi/sau observaţie. Chestionarul poate fi completat prin autoadministrare sau interviu individual. În chestionare sunt incluse atât întrebări cu privire la degradarea mediului, cât şi cu privire la efecte dezagrabile produse (miros, iritaţii oculare şi respiratorii etc.).

În estimarea ariei poluate, dar şi pentru interpretarea corectă a rezultatelor determinărilor de poluanţi, este necesară cunoaşterea caracteristicilor meteorologice ale teritoriului, cuprinzând date mai detaliate sau mai sumare în funcţie de disponibilul existent şi posibilităţile tehnice şi materiale. Pentru caracterizarea condiţiilor meteorologice sunt necesare date privind temperatura aerului, frecvenţa inversiilor termice şi plafonul de inversie, umiditatea şi regimul precipitaţiilor, curenţii de aer ca direcţie şi frecvenţă, frecvenţa ceţii, nebulozitatea etc. Este bine ca aceste date să fie obţinute pe o perioadă mai lungă de timp (10 ani).

Stabilirea ariei de răspândire a poluanţilor constituie un moment important al studiului poluării aerului, în funcţie de aceasta fixându-se numărul şi locul punctelor de recoltare.

Determinarea nivelului de poluare a aerului ridică, din punct de vedere metodologic, trei probleme: stabilirea metodelor de determinare, fixarea punctelor de recoltare şi a frecvenţei optime de efectuare a recoltărilor.

Metodele de determinare folosite vor fi cât mai specifice şi sensibile pentru a evidenţia concentraţia reală a poluantului. Aceste metode pot fi automate, manuale (manuale integratoare) şi semiautomate.

Metodele automate sunt reprezentate de dispozitive care înregistrează în mod automat concentraţiile găsite, fiind necesară doar reglarea periodică a aparatului şi schimbarea reactivilor. Rezultatele pot fi înregistate sub forma unei diagrame, care are înscris timpul pe abscisă şi concentraţia pe ordonată. Pentru aflarea valorilor medii (valorilor integrate) pe un interval de timp dorit (24 ore, 1 oră, 30 min., 5 min., etc.) aparatul dispune de un integrator automat care înscrie aceste valori. La alte aparate rezultatele pot apare pe un ecran şi/sau pot fi înscrise pe o bandă de hârtie de un teleinscriptor.

Metodele automate au avantajul de a colecta un număr important de date cu ajutorul cărora se poate urmări evoluţia permanentă a poluării aerului fără a fi necesară o muncă manuală, obţinându-se maximum de informaţii cu minimum de personal angajat. Au însă dezavantajul de a fi scumpe ; realizarea unei reţele de control numai cu aparate automate fiind dificil de realizat din punct de vedere economic.

Metodele manuale cuprind acele metode în care recoltarea se face prin metodele clasice de aspiraţie sau sedimentare a suspensiilor, iar proba recoltată este analizată în laborator. Valorile obţinute sunt implicit valori integrate, corespunzătoare timpului de recoltare (24 ore, 30 min. etc.). Din acest motiv aceste metode sunt denumite şi metode manuale integratoare. Numărul de informaţii este mai mic, iar personalul necesar este mai mare. Costul lor iniţial este mai redus, fapt care face ca să fie practic cel mai frecvent folosite. Din punct de vedere al exactităţii, în condiţii impecabile de lucru, nu sunt cu nimic inferioare metodelor automate. Numărul de informaţii obţinut este suficient pentru aprecierea nivelului de poluare a aerului, cu condiţia exploatării corecte.

Metodele semiautomate sunt de fapt variante ale metodelor manuale, fiind automatizată numai schimbarea probelor pentru recoltare la intervalul de timp dorit. În felul acesta se pot ridica probele pentru analiză la perioade mai lungi de timp (de ex. 7 zile), realizându-se economie de personal.

Fixarea punctelor de recoltare depinde de caracterul surselor de poluare, de natura poluanţilor, de aria de răspîndire a acestora, de populaţia expusă, precum şi de echipamentul şi personalul disponibil. Nu există până în prezent o schemă unică, tocmai din cauza tuturor acestor factori.

Distingem recoltările în puncte (staţii) fixe şi puncte (staţii) mobile. Recoltările prin sistemele mobile constau în deplasarea echipamentului de recoltare în diferite puncte din teritoriul controlat şi efectuarea determinărilor respective. Sistemul are avantajul de a acoperi teritoriul cu un număr mare de determinări. Are însă marele dezavantaj că recoltările se fac în acelaşi punct, perioade scurte de timp (rareori depăşind 1% dintr-o perioadă dată — de ex. 1 an), fapt care duce la riscul ca valorile să nu reprezinte nivelul real, ci anumite situaţii de moment. Pentru a fi reprezentative, valorile obţinute trebuie să fie foarte numeroase, ceea ce nu este economic, în special din punct de vedere al personalului necesar. Din acest motiv recoltările mobile au indicaţia îndeosebi în studiile prelimi-

nare, în vederea stabilirii unei rețele de puncte fixe de control. De asemenea sistemele mobile pot fi folosite pentru verificarea unor situații speciale (plângeri ale populației, semnalarea unor condiții de poluare deosebite) sau pentru controlul poluării produsă de circulația autovehiculelor pe anumite trasee, pentru luarea unor măsuri corespunzătoare.

Recoltările în puncte fixe sunt mult mai frecvent folosite pentru determinarea nivelului de poluare. Existența unui număr de puncte fixe într-un teritoriu constituie o rețea de control a poluării aerului. În stabilirea locului de amplasare a stațiilor de recoltare precum și a numărului de stații trebuie avut în vedere faptul ca rezultatele obținute să fie reprezentative pentru întregul teritoriu controlat.

Sistemul cel mai recomandat este al împărțirii teritoriului în zone reprezentative din punct de vedere al riscului de poluare, al densității populației, al destinației urbanistice a teritoriului, al condițiilor topografice etc. Astfel se pot stabili zone locuite în apropierea zonei sau zonelor industriale, zona centrală a localității, zonele rezidențiale mai îndepărtate de sursele de poluare, cu densitate mare și densitate mică de populație, zone presupus mai curate etc. Locul de amplasare a stației trebuie să fie cât mai caracteristic ariei în care este amplasat. Cu cât selectarea locului de amplasare a stațiilor este mai corectă, numărul necesar de puncte este mai redus. Stabilirea punctelor de recoltare este uneori o operațiune foarte dificilă și de mare competență, fiind necesară obținerea unui maxim de beneficiu, cu minim de cost.

Un alt procedeu este cel al împărțirii teritoriului în pătrate egale (sistemul careiajului), amplasându-se câte o stație în fiecare pătrat. Suprafața unui pătrat este cu atât mai mică, cu cât în teritoriu există o diversitate mai mare de condiții. O variantă a acestei metode constă în împărțirea întregului teritoriu în pătrate de dimensiune fixă, indiferent de condiții. În acest sistem, densitatea trebuie să fie foarte mare. S-au stabilit astfel pătrate de 1 km^2 (zona Ruhr) sau de 2 km^2 (recomandare OECD) dar — deși sistemul este foarte bun — în puține localități din lume a fost aplicat, datorită costului foarte ridicat al instalării și exploatării.

Există metode matematice de calcul a densității rețelei de control care au ca bază de calcul metodele de recoltare, numărul populației afectate, nivelurile poluării de fond, concentrațiile maxime admisibile etc.

O condiție particulară o prezintă controlul poluării aerului în jurul unei surse industriale (control periuzinal). De obicei în această situație este necesară amplasarea unui număr mare de stații situate la distanță crescândă de sursă ; numărul de stații, direcția și distanțele la care se amplasează sunt în funcție de volumul emisiilor, condițiile meteorologice și populația afectată. În cele mai multe cazuri un astfel de control poate fi efectuat în timp limitat (de exemplu 1 an), rămânând în continuare un număr redus (1—2) de stații fixe de control în punctele cele mai reprezentative. În perioadele de control inițial stațiile fixe de control pot fi completate prin recoltări efectuate de stații mobile.

Frecvența recoltărilor trebuie să asigure obținerea unor rezultate care să reflecte situația reală a poluării aerului în perioada cercetată.

Cel mai corect rezultat se obţine prin determinarea permanentă, zilnică, a nivelului de poluare pe toată perioada în care se face controlul. Această perioadă trebuie să fie de cel puţin 1 an pentru a surprinde toate variaţiile sezoniere.

În estimarea gradului de expunere a populaţiei, datele de bază sunt cele obţinute prin determinări de 24 ore cu funcţionarea continuă a dispozitivului de recoltare, date din care se pot calcula mediile lunare, sezoniere, anuale etc.

Dacă este necesară cunoaşterea concentraţiilor pe perioade mai scurte de timp (30 min., 1 oră etc.), procedeul este similar, în sensul că valorile respective trebuie obţinute prin determinări zilnice la aceeaşi oră. Pentru astfel de determinări, metodele automate sunt cele mai indicate, permiţând concomitent cunoaşterea concentraţiei pe intervale scurte de timp, pe lângă valoarea integrată de 24 ore.

Procedeul, uneori folosit, de a efectua recoltări pe timp limitat (de ex. 4—6 ore/zi) şi a extrapola la valori de 24 ore este grevat de riscul obţinerii unor rezultate mult diferite de cele reale.

În cazul în care recoltarea permanentă cu caracter continuu (zilnic) nu poate fi asigurată din cauza dificultăţilor de asigurare cu personal şi aparatură, se poate utiliza sistemul de control permanent cu caracter discontinuu, care constă în efectuarea de recoltări la anumite intervale ritmice de timp (la 2 zile, la 3 zile etc.), pe toată perioada de observaţie. Cu cât intervalul este mai lung, cu atât eroarea (abaterea mediei anuale faţă de media reală) este mai mare. Trebuie însă evitat procedeul de recoltare o dată la 7 zile, care prezintă erori foarte mari, probabil datorită unei evoluţii săptămânale caracteristice a poluării aerului.

Edificatoare din acest punct de vedere sunt datele obţinute la Philadelphia într-un studiu făcut pe pulberi în suspensie, timp de 9 ani (tabelul V), date care au fost confirmate şi în alte oraşe din S.U.A. şi din alte ţări. Rezultate similare au fost găsite şi în Bucureşti de către Institutul de igienă şi sănătate publică (I. Ionescu şi colab.).

TABELUL V

Relaţia între frecvenţa recoltărilor şi abaterea de la media anuală reală la Philadelphia

Recoltări făcute în ziua „K"	*Abaterea % a mediei anuale măsurată faţă de media anuală reală*
K = 1 (zilnic)	0,0
2	1,4
3	1,7
4	2,2
5	2,7
6	3,2
7	8,7
8	3,8
9	5,0
10	5,4
11	4,7
12	5,0
13	6,4

Un alt procedeu utilizat — tot în condiţii în care disponibilul de personal şi aparatură este limitat — este reprezentat de controlul permanent pe o perioadă de timp mai scurtă de 1 an. În acest caz se procedează la recoltări permanente timp de 6 luni în sezonul rece (1 octombrie — 1 aprilie), când frecvenţa condiţiilor meteorologice nefavorabile este mai mare. Fără a fi incorect, procedeul va duce la rezultate care supra-

estimează condițiile reale de expunere a populației la poluanți atmosferici.

În cazul determinării pulberilor sedimentabile, cel mai corect procedeu îl constituie tot recoltarea continuă cu expunerea vaselor de sedimentare timp de o lună. În felul acesta valorile determinate privind cantitatea lunară și anuală de pulberi sedimentabile, corespund valorilor reale.

Sistemele periodice de recoltare (controlul periodic al poluării aerului) se pretează foarte puțin la aprecierea riscului pentru populație și constau din recoltări efectuate pe perioade scurte de timp (10—15 zile) și eventual repetate periodic (trimestrial, semestrial, anual). În general se urmărește ca perioadele alese să corespundă celor de maximă poluare, ceea ce nu este întotdeauna posibil. Rezultatele obținute nu corespund realității, subestimând sau supraestimând valorile reale.

Totuși aceste procedee — în care se pot folosi stații de recoltare fixe și/sau mobile — au unele indicații și anume:

— cercetările preliminare în vederea stabilirii punctelor de recoltare pentru controlul poluării aerului în localități sau periuzinal;

— efectuarea unor expertize sanitare în jurul unor surse de poluare în vederea instituirii unor măsuri imediate, a controlului măsurilor luate sau pentru verificarea unor sesizări;

— efectuarea controlului nivelului de poluare în condiții de poluare accidentală, lărgind mult rețeaua de control existentă;

— completarea datelor obținute prin rețeaua de control cu un număr mai mare de poluanți — greu de determinat prin controlul permanent — estimând evoluția acestor poluanți în raport cu evoluția poluanților determinați permanent.

În studiul nivelului de poluare a aerului se poate folosi — ca determinare suplimentară, uneori de mare utilitate — cercetarea prezenței și/sau acumulării poluanților în organisme vegetale și animale, precum și în alți factori ai mediului (sol, apă).

Evaluarea datelor. Există multe metode de tratare matematică și stocare a datelor. Cel mai frecvent se utilizează valorile integrate de 24 ore, mult mai rar cele de scurtă durată (30 min.).

Din datele medii de 24 ore se pot calcula — în cazul controlului permanent — mediile lunare, sezoniere, anuale și multianuale.

În interpretarea nivelului de poluare la care este expusă populația se pot utiliza și mediile de poziție, mai frecvent mediana anuală, valoare care ne arată că 50% din concentrații (deci 50% din numărul de zile în care s-au făcut măsurători) se găsesc sub această valoare și 50% sunt concentrații mai mari. La mediană se pot indica și amplitudinea prin precizarea valorii maxime și valorii minime, fără semnificație deosebită, fiind de obicei rezultatul unor situații excepționale.

De asemenea se pot alcătui distribuții de frecvențe pe clase de valori. În practica curentă, cel mai elementar procedeu matematic este de a alcătui frecvențe relative în raport cu concentrația maximă admisibilă ca valoare de referință (% depășiri a concentrației maxime admisibile).

Constatându-se că datele de poluare obținute prin controlul permanent prezintă o distribuție log. normală, s-au elaborat procedee de expri-

mare a rezultatelor în frecvenţe cumulate, înscrise pe hârtie log. normală. Procedeul permite estimarea atât a nivelului de poluare la care este expusă populaţia cât şi depăşiri ale C.M.A.

Cum dezvoltarea permanentă a controlului poluării aerului duce implicit la colectarea unui număr foarte mare de date, apare raţional procedeul stocării şi prelucrării automate a datelor în mod centralizat (pe zone geografice sau pe întreaga ţară).

Cercetarea acţiunii poluării aerului asupra sănătăţii. Fără a constitui obiectul acestui manual, menţionăm că cercetarea acţiunii poluării aerului asupra sănătăţii constituie o obligaţie stabilită prin lege pentru reţeaua sanitară.

Cunoscând existenţa anumitor poluanţi în mediu, care pot constitui factori determinanţi sau favorizanţi ai unor îmbolnăviri, cercetarea acţiunii acestora asupra sănătăţii reprezintă o etapă esenţială în studiul poluării aerului.

Metodele epidemiologice pot fi mai simple sau mai complexe. Studiile statistice privind mortalitatea şi morbiditatea populaţiei pe baza datelor înregistrate la unităţile medicale de bază au mai mult o valoare orientativă, ţinând cont de multitudinea de factori care influenţează aceste date.

În condiţii de poluare severă — situaţii cu totul excepţionale — se pot face studii de corelaţie între evoluţia mortalităţii (generale şi specifice) şi a morbidităţii (generale şi specifice) în raport cu evoluţia nivelurilor de poluare.

Mai frecvent, pentru nivelurile de poluare mijlocii, se practică comparaţia statistică între zone poluate şi zone martor nepoluate, luând în studiu populaţii cu condiţii social-economice identice. Cele mai sensibile sunt studiile de prevalenţă a unor boli sau simptome practicând examene clinice şi paraclinice de tip epidemiologic, urmate de examene clinice şi paraclinice de specialitate pe populaţia selecţionată prin screening-ul epidemiologic.

Concluziile care se obţin stau la baza măsurilor care se recomandă.

2.6. MĂSURI PRIVIND PROTECŢIA AERULUI DIN LOCALITĂŢI

Ţinând cont de riscurile privitoare la poluarea aerului care decurg îndeosebi din procesul rapid de industrializare şi urbanizare, protecţia aerului din localităţi este reglementată prin acte legislative de mare importanţă. Legea de bază este „Legea privind protecţia mediului înconjurător" (nr. 9/1973) care cuprinde sarcinile legate de profilaxia poluării mediului — inclusiv a aerului.

Ministerul Sănătăţii urmăreşte starea de sănătate a populaţiei în raport cu influenţa exercitată de diferiţi poluanţi din mediu, stabileşte normele de igienă referitoare la protecţia mediului ambiant, controlează respectarea acestor norme şi propune măsuri de prevenire şi combatere a poluării mediului în vederea protejării sănătăţii populaţiei.

Normele de igienă referitoare la protecția aerului din zonele locuite sunt cuprinse în Ordinul Ministrului Sănătății nr. 623 din 4 decembrie 1973.

Măsurile de protecție a aerului cuprind măsuri tehnice privitoare la reducerea emisiilor (utilizarea proceselor tehnologice puțin poluante, introducerea sistemelor de epurare a emisiilor, evacuarea gazelor la înălțime pentru a favoriza dispersia și diluția, folosirea unui sistem de combustie cu randament mare, utilizarea unor combustibili puțin poluanți, folosirea unor motoare de ardere internă cât mai puțin poluante și reglarea corectă a acestora pentru reducerea poluanților emiși etc.).

Între întreprinderile industriale care poluează atmosfera și zonele protejate (zone de locuit, parcuri, rezervații naturale, zone balneoclimatice, de odihnă și recreere, dotări social-culturale și unități economice a căror proces tehnologic necesită o atmosferă lipsită de impurități) se realizează zone de protecție sanitară, a căror dimensiuni se stabilesc în funcție de concentrația poluanților în aer, care nu trebuie să depășească concentrațiile maxime permise.

În Ordinul Ministerului Sănătății nr. 623/1973 sunt prevăzute concentrații maxime admisibile (C.M.A.) pentru 35 de poluanți atmosferici, valorile C.M.A. fiind stabilite pentru recoltări de scurtă durată (maximum 30 min.) și recoltări de 24 ore (tabelul VI).

Tabelul VI

CONDIȚII DE CALITATE A AERULUI

Concentrațiile maxime admise ale substanțelor chimice poluante din aerul zonelor protejate nu trebuie să depășească valorile din tabel.

STAS 12574/1987

Substanța poluantă	*Concentrația maximă admisibilă mg/m³*	
	Medie de scurtă durată	*Medie zilnică*
1	*2*	*3*
	30 minute	24 ore
Acid azotic	0,4	—
Acid clorhidric	0,3	0,01
Acroleină	0,03	0,01
Aldehide (HCHO-)	0,035	0,012
Amoniac	0,3	0,10
Anhidridă fosforică	0,3	0,10
Arsen	—	0,003
Benzen	1,5	0,8
Cadmiu	—	0,00002
Clor	0,1	0,03
Crom ($Cr \cdot O_3$)	—	0,0015
Bioxid de azot	0,3	0,1
Dioxid de sulf	0,75	0,25
Fenol	0,10	0,03
Fluor (compuși anorganici gazoși sub formă de aerosoli ușor solubili) (5)	0,015	0,005

1	2	3
Compuşi anorganici sub formă de aerosoli greu solubili (F)	—	0,03
Funingine	0,15	0,05
Furfurol	0,15	0,05
Hidrogen sulfurat	0,015	0,008
Mangan (compuşi din)	—	0,01
Metanol	1,0	0,5
Metil mercaptan	—	0 00001
Oxid de carbon	6,0	2,0
Oxidanţi (O_3)	0,1	0,03
Plumb	—	0,0007
Sulfaţi în suspensii inclusiv aerosoli de acid sulfuric (SO_4^{2-})	0,03	0,012
Sulfură de carbon	0,03	0,005
Tricloretilenă	4,0	1,0
Pulberi în suspensie	0,5	0,15

2.7. METODE DE RECOLTARE A PROBELOR DE AER

Generalităţi: probele de aer se pot recolta folosind una din metodele indicate mai jos în funcţie de posibilităţile de recoltare, de proprietăţile poluantului ce urmează a fi determinat şi de concentraţia lui în aer astfel:

— recoltarea în flacoane închise;

— recoltarea prin aspiraţie;

— recoltarea prin sedimentare (vezi metoda de determinare a pulberilor totale).

2.7.1. RECOLTAREA ÎN FLACOANE ÎNCHISE

Recoltarea în flacoane închise se practică pentru substanţe care se găsesc în concentraţie mare în aer, deoarece prin acest procedeu nu se poate realiza o concentrare a poluantului. De asemenea nu se pot obţine decât probe de scurtă durată, fapt care limitează folosirea acestei metode.



Fig. 8. — Tonometru.

Vasele de recoltare sunt din sticlă sau material plastic cu capacitate de 1—5 litri şi care se închid ermetic cu dop de cauciuc sau pipete mari din sticlă (tonometre) de 200—500 ml, deschise la ambele capete şi care se pot închide cu robinete sau tuburi de cauciuc prevăzute cu cleme (fig. 8).

Se folosesc trei modalităţi de recoltare a aerului cu ajutorul flacoanelor: *recoltarea prin golire:* flacoanele spălate bine sunt umplute cu apă distilată până la dop şi transportate la locul de recoltare. Aici se scurge complet apa şi aerul de analizat umple vasul de recoltare care apoi se închide ermetic. Acest procedeu nu poate fi folosit pentru recoltarea substanţelor solubile în apă. *Recoltarea prin înlocuirea aerului:* flaconul bine spălat şi uscat se adaptează la un sistem de aspiraţie şi se recoltează un volum de aer de cca. 10

ori mai mare decât capacitatea vasului de recoltare. În felul acesta ne-am asigurat că întreaga cantitate de aer din vas a fost înlocuită cu aerul care trebuie analizat. *Recoltarea cu ajutorul vidului:* se scoate aerul din vas cu ajutorul [illegible] de vid prevăzută cu un manometru până s-a atins vidul maxim, adica manometrul nu mai scade şi se notează presiunea reziduală din vas cu „p" exprimată în mm coloană de Hg şi apoi se astupă vasul bine. La locul de recoltare, vasul se deschide şi datorită diferenţei de presiune, se umple imediat cu aerul ce trebuie recoltat.

Se măsoară presiunea atmosferică în momentul umplerii vasului şi se notează cu „B". Pentru calcularea volumului real de aer recoltat se aplică următoarea formulă:

$$V = \frac{V_0(B - p)}{B}$$

V = volumul real de aer recoltat;
V_0 = capacitatea vasului în care s-a făcut recoltarea;
B = presiunea barometrului în momentul umplerii vasului;
p = presiunea reziduală din vas.

2.7.2. RECOLTAREA PRIN ASPIRAŢIE

Acest procedeu de recoltare se foloseşte pentru determinarea concentraţiilor mici şi foarte mici de substanţe toxice care se pot concentra dintr-un volum mare de aer. Are avantajul posibilităţii efectuării recoltărilor de lungă durată.

Pentru recoltarea aerului prin metoda aspiraţiei este nevoie de un dispozitiv de aspiraţie, un dispozitiv de măsurat volumul de aer recoltat şi dispozitive de reţinere a substanţelor sau suspensiilor ce urmează a fi determinate (fig. 9).

Dispozitivele de aspiraţie pentru recoltarea substanţelor în stare de gaze sau vapori nu trebuie să fie prea puternice pentru ca aerul să stea cât mai mult în contact cu lichidul absorbant. Cele mai folosite sunt:

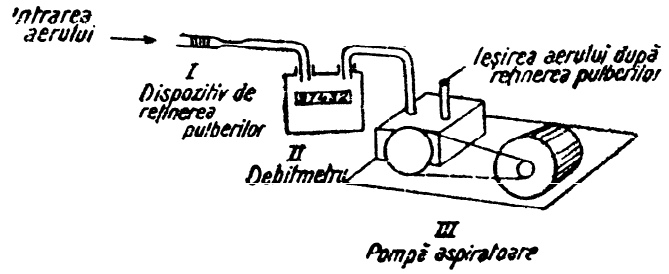


Fig. 9. — Schema dispozitivelor de recoltare a aerului prin metoda aspiraţiei.

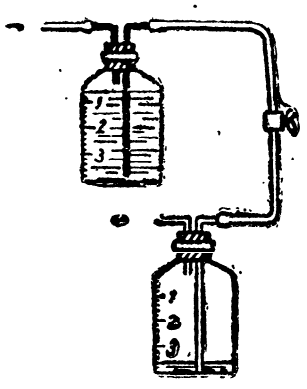


Fig. 10.—Dispozitiv hidrostatic.

dispozitivul hidrostatic care este compus din două vase de sticlă sau metal legate între ele printr-un tub de cauciuc pe care este fixată o clemă cu ajutorul căreia se regla debitul de aspirație. Vasele sunt gradate din 100 în 100 cm^3 și indică direct volumul de aer recoltat. Când vrem să recoltăm un volum mai mare de aer decât capacitatea unui vas se repetă aspirația schimbând locul vaselor (fig. 10).

Pentru folosirea acestui dispozitiv de aspirație se procedează astfel: unul din vase este umplut cu apă și prin ridicarea lui la un nivel mai înalt apa se scurge în vasul al doilea făcând vid în primul vas. Vasul plin este pus în legătură cu dispozitivul de reținere și prin golirea lui, aerul de la exterior este aspirat prin dispozitivul de reținere în care se află lichidul absorbant care reține substanța ce trebuie determinată; *trompa de apă* este un dispozitiv de aspirație potrivit pentru recoltarea probelor de aer acolo unde există conductă de apă sub presiune; *pompa manuală* este folosită pentru recoltarea probelor de aer acolo unde nu există curent electric sau conductă de apă; *aspiratoarele mecanice* sunt folosite în cazul recoltărilor de lungă durată. Pentru reglarea debitului de aer se realizează o cale falsă între pompă și contorul de gaze.

Dispozitivele de măsurat volumul de aer sunt de 2 feluri: pentru măsurarea debitului de aspirație (cantitatea de aer recoltată în unitatea de timp) se folosesc *reometrele* sau *rotametrele* iar pentru măsurarea volumului total de aer recoltat se folosesc *gazometrele.*

Dispozitivul de măsurat volumul de aer se interpune între dispozitivul de aspirație și cel de reținere. Când se folosesc debitmetrele (rotametrul sau reometrul) se notează timpul cât durează recoltarea și prin produsul dintre debit și timp se calculează volumul de aer recoltat.

Dispozitivele de reținere sunt de construcții diferite astfel: în cazul când se folosesc substanțe absorbante solide dispozitivul trebuie să fie în așa fel construit încât aerul să străbată un drum cât mai lung prin stratul absorbant pentru ca substanța să fie complet reținută. Când se folosesc substanțe absorbante lichide, construcția vasului de reținere trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să se realizeze o barbotare lentă, bulă cu bulă pentru a se obține un contact cât mai de durată între lichidul absorbit și substanța care trebuie recoltată; în timpul recoltării aerului, lichidul din vas să nu fie antrenat afară; să permită spălarea și transportarea lui.

Ca dispozitive de reținere se folosesc: — *microabsorbitorul* în formă de U, legătura dintre cele două brațe se face printr-un capilar cu diametrul de 0,5 mm; *absorbitorul* — un recipient din sticlă care are un tub central prin care pătrunde aerul bulă cu bulă în lichidul absorbant; *microimpingerul* a cărui capacitate utilă este de 10—20 ml având un tub cen-

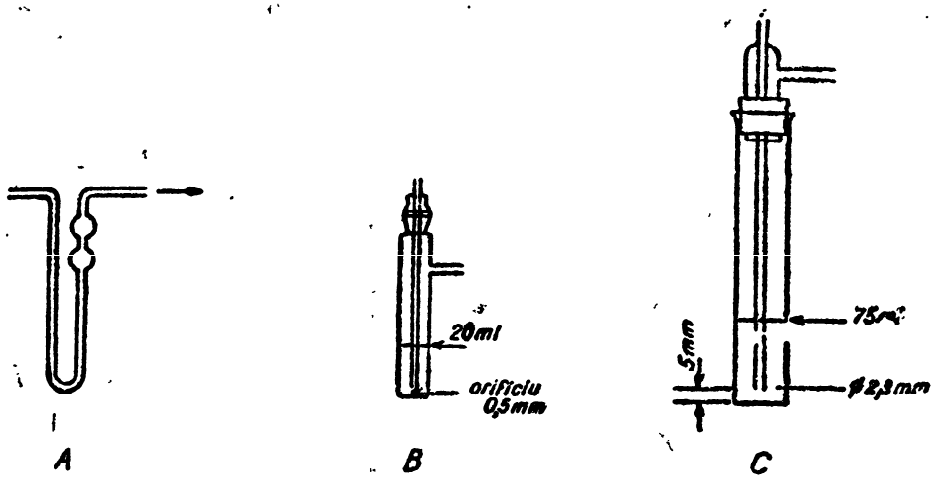


Fig. 11. — Dispozitive de reţinere.
A = microabsorbitorul; *B* = absorbitorul; *C* = macroimpingerul.

tral care pătrunde până la distanţa de 5 mm de fundul vasului şi este uşor efilat având un orificiu de 1 mm diametru; *macroimpingerul* care are capacitatea utilă de 75 ml şi un tub central ce se termină la capătul inferior cu un orificiu de 2,3 mm diametru (fig. 11).

Pentru recoltarea pulberilor în suspensie se folosesc ca dispozitive de reţinere: *alonja de sticlă* care este confecţionată din sticlă şi are un dop rodat. În alonja perfect curată şi uscată se introduce o rondelă de sită metalică şi apoi bucăţi mici de vată nehigroscopică care trebuie bine tasate pentru a asigura etanşeitatea filtrului şi a nu permite trecerea prafului.

Folosirea alonjei de sticlă pentru recoltarea suspensiilor are inconvenientul de a se aduce greu la pondere constantă şi este lipsită de sensibilitate. Este mai indicată pentru utilizarea în mediul industrial; *conimetrul Zeiss* are dispozitivul de aspiraţie, de reţinere, de măsurare a volumului de aer, numărare şi dimensionarea particulelor recoltate, unite într-un singur aparat. Conimetrul Zeiss se foloseşte pentru recoltarea pulberilor într-o atmosferă mai poluantă (fig. 12).

Reţinerea se poate face şi prin filtrare, folosind *hârtia de filtru* de o anumită porozitate sau *membrane filtrante* impregnate sau nu cu un reactiv.

Pentru recoltarea aerului prin metoda aspiraţiei se montează sistemul de aspiraţie în ordi-

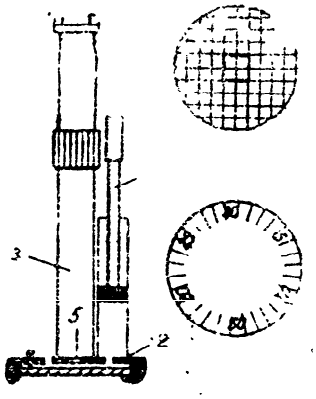


Fig. 12. — Conimetrul Zeiss.

nea următoare: dispozitivul de aspirație, dispozitivul de măsurare a volumului de aer și dispozitivul de reținere. În dispozitivul de reținere se introduce substanța absorbantă cu care poluantul pe care vrem să-l determinăm reacționează specific.

Pentru recoltarea pulberilor prin filtrare se procedează astfel: filtrele uscate și cântărite sunt montate într-un portfiltru metalic sau suport pentru filtru Seitz. După recoltare filtrele sunt ambalate cu grijă și transportate în laborator unde sunt din nou uscate și cântărite.

Recoltarea cu alonjă de sticlă: alonjele cântărite și numerotate se transportă în cutii ferite de prăfuirea. La locul de recoltare se atașează la sistemul de aspirație și recoltare se face la înălțimea de 1,5—1,7 m corespunzătoare nivelului la care se face respirația.

Recoltarea cu conimetrul Zeiss: se curăță bine discul pe care sunt câmpurile de recoltare cu alcool și apoi se acoperă cu o substanță adezivă. Se pot recolta până la 30 puncte, notând numărul câmpului și locul de recoltare.

Recoltarea cu ajutorul impingerului: se introduc 75 ml apă bidistilată în impinger sau amestec de apă și alcool pentru a reduce solubilitatea pulberilor minerale și se atașează la sistemul de aspirație.

Recoltarea prin metoda aspirației se practică tot mai mult în cercetarea poluării aerului deoarece permite o raportare exactă la volumul de aer, se pot face determinări continue, se realizează o concentrare a poluantului și se pot recolta pulberile de toate dimensiunile și mai ales cele de dimensiuni mici care au o importanță sanitară mai mare.

Pentru recoltarea puberilor din aer se folosește și *„sfera de la Liege"* care se prezintă sub forma unei sfere metalice de mărime potrivită și care se unge cu o substanță adezivă, apoi se amplasează pe un suport la înălțimea de 1,5—2,0 m.

Suspensiile din aer aderă pe suprafața sferei în timpul expunerii după care sfera se descarcă cu ajutorul unui solvent într-un vas tarat. Se evaporă solventul și se cântăresc particulele recoltate. Rezultatul se raportează la suprafața sferei și la timpul de expunere.

Dacă în timpul expunerii a plouat sau a nins, recoltarea nu se ia în considerație.

Metodele automate sunt bazate pe principii fizice sau chimice și au incluse în aparat atât dispozitivul de reținere cât și cel de determinare a substanței de analizat.

2.7.3. INDICAȚII GENERALE PRIVIND RECOLTAREA AERULUI PENTRU ANALIZĂ

— Stabilirea locurilor de recoltare trebuie să fie cât mai reprezentative.

— Se vor nota condițiile meteorologice în timpul recoltării și variațiile orare, zilnice și sezoniere care determină modificări importante în ceea ce privește poluarea aerului în timp și spațiu. Factorii meteorologici

de care trebuie să se ţină seama sunt : temperatura, umiditatea, presiunea, mişcarea aerului, prezenţa sau lipsa unui plafon de nori, precipitaţii.

— Deoarece recoltarea probelor de aer se face în condiţii de temperatură şi presiune diferite, se indică a se face corecţia de volum a aerului pentru condiţii normale după formula :

$$V_0 = \frac{V \cdot 273\ p}{(273 + t)760}$$

V_0 = volumul de aer în litri, la temperatura şi presiunea standard a aerului ;

V = volumul de aer în litri la temperatura şi presiunea din momentul recoltării ;

p = presiunea atmosferică în momentul recoltării ;

t = temperatura aerului în momentul recoltării.

Obs.: în determinările continue nu se poate face corecţia de volum deoarece temperatura şi presiunea variază în 24 ore.

— Pentru determinări de gaze, paralel cu dispozitivul în care se recoltează substanţa de analizat se mai pregăteşte un dispozitiv identic dar fără a se recolta aer prin el, reprezentând proba martor.

— În cazul recoltării pulberilor, dispozitivul de reţinere va fi ambalat astfel pentru a fi ferit de prăfuire în timpul transportului.

— Pentru a asigura reţinerea totală a gazului de recoltat se indică folosirea a 2 sau 3 dispozitive de reţinere legate în serie. Determinările se fac pentru fiecare dispozitiv separat şi apoi se însumează rezultatele sau se amestecă conţinutul din toate dispozitivele de reţinere, se ia o alicotă pentru determinare şi apoi rezultatul se raportează la întreaga cantitate de lichid din absorbitoare.

— Durata de timp pentru recoltare este indicată pentru concentraţia momentană de maximum 30' şi pentru concentraţia medie zilnică de 24 ore ;

— Pentru stabilirea locului şi momentului recoltării probelor momentane se fac aprecieri organoleptice dacă este posibil. Pentru determinări medii zilnice, recoltarea probelor se face continuu 24 ore.

— Volumul de aer recoltat este în funcţie de concentraţia presupusă a substanţei respective, din aer şi de sensibilitatea metodei.

— Ritmul şi durata recoltărilor poate fi periodic sau continuu în funcţie de scopul determinărilor.

— După recoltarea probelor de aer, dispozitivele se vor transporta la laborator în condiţii corespunzătoare pentru ca probele să nu sufere modificări în timpul transportului.

— Se vor efectua determinările pentru fiecare substanţă aşa cum este indicat la metoda respectivă.

— Pentru recoltarea pulberilor prin aspiraţie se foloseşte un debit de 20—30 litri/minut în timp ce recoltarea gazelor se face cu un debit mult mai mic, 0,3—3 litri/minut.

2.8. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A AERULUI

2.8.1. METODE DE DETERMINARE A COMPOZIȚIEI NORMALE A AERULUI

Pentru determinarea gazelor care intră în compoziția normală a aerului se practică determinarea oxigenului și a bioxidului de carbon din aer, conținutul de azot fiind apreciat prin calcul iar cantitatea celorlalte gaze „normale" din aer fiind practic neglijabilă.

2.8.1.1. DETERMINAREA OXIGENULUI DIN AER

Generalități : concentrația oxigenului din aerul atmosferic de la suprafața solului variază foarte puțin. Această constanță se realizează prin echilibrul care există între cantitatea de oxigen folosită în combustii și oxidări biologice și cea produsă de asimilația clorofiliană.

Principiul metodei : aerul de analizat este pus în contact cu o substanță chimică (pirogalolul) care are proprietatea de a fixa oxigenul. Prin calcularea diferenței între volumul de aer înainte și după fixarea oxigenului se obține cantitatea de oxigen din proba de aer.

$$4C_6H_3(OH)_3 + O_2 \rightarrow (OH_3)C_6H_2 - H_2C_6(OH_3) + 2H_2O$$

Reactivi și material necesar : — aparatul Haldane este format din 2 părți : o biuretă gradată cu ajutorul căreia se măsoară volumul de aer de analizat, ce are la partea superioară un robinet cu 2 căi care permit legătura atât cu exteriorul cât și cu vasele în care se află reactivul pentru fixarea oxigenului. La extremitatea inferioară a biuretei se află un alt robinet simplu și un tub de cauciuc prin care se face legătura cu un vas de nivel umplut cu mercur (fig. 13).

Vasele în care se realizează reacția formează a doua parte a aparatului și sunt așezate în serie și legate de biuretă printr-un tub de sticlă. Fiecare vas este prevăzut cu un robinet propriu. Vasele sunt umplute cu tuburi mici de sticlă pentru a mări suprafața de contact dintre aer și reactiv.

— pirogalol 10—20 g
— soluție de KOH 10%

Pirogalolul se dizolvă în soluția de hidroxid de potasiu 10%

Recoltarea probelor de aer : aerul de analizat se recoltează prin aspirație în pungi de PVC, saci Douglas sau pipete de recoltare a gazelor (tonometre).

Modul de lucru : înainte de a se face determinarea oxigenului se procedează la verificarea aparatului. Vasul de nivel se umple cu mercur iar vasul de reacție cu pirogalol, apoi se verifică robinetele aparatului pen-

tru realizarea unei închideri ermetice astfel: se închide robinetul de la capătul exterior al biuretei întrerupând legătura cu exteriorul şi cu vasele de reacţie. Se ridică vasul de nivel până se produce o denivelare şi se aşteaptă 2—3 minute. Dacă meniscul mercurului nu se deplasează înseamnă că robinetul biuretei este bine închis.

Se face apoi legătura cu vasele de reacţie prin intermediul robinetului cu două căi de la partea superioară a biuretei. Se ridică din nou vasul de nivel producându-se o denivelare şi dacă meniscul se menţine la acelaşi nivel înseamnă că şi robinetele de la vasele de reacţie sunt bine închise.

După ce ne-am asigurat de etanşeitatea aparatului se trece la determinarea propriu-zisă a oxigenului. Pentru aceasta, robinetul de la extremitatea superioară a biuretei se pune în legătură cu recipientul în care s-a recoltat aerul pentru analiză. Se deschide robinetul de la partea inferioară a biuretei şi biureta se umple cu mercur prin ridicarea vasului de nivel. Se aspiră aerul recoltat prin coborârea vasului de nivel şi se fixează exact la 10 ml (care reprezintă volumul de aer introdus în biuretă). Se închide robinetul inferior şi se fixează exact nivelul mercurului cu ajutorul unui şurub micrometric. Se închide apoi calea robinetului superior care face legătura cu exteriorul şi se deschide calea care face legătura între biuretă şi vasul de reacţie cu pirogalol. Se deschide din nou robinetul inferior şi cu ajutorul vasului de nivel se trimite aerul din biuretă în vasul cu pirogalol. Se repetă această operaţie de 10—15 ori prin ridicarea şi coborârea vasului de nivel, pentru realizarea fixării oxigenului. Se închide robinetul de la extremitatea inferioară a biuretei, se aduce nivelul pirogalolului la punctul de pornire cu ajutorul vasului de nivel şi apoi se citeşte pe biuretă volumul de aer (care de data aceasta trebuie să fie mai mic decât cel iniţial).

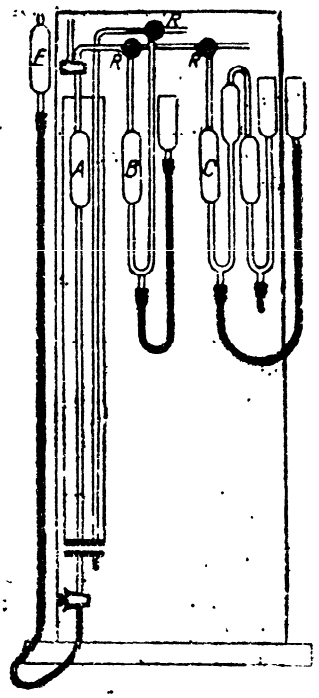


Fig. 13. — Aparatul Haldane

A = biureta gradată; *B* = vas de reacţie pentru CO_2; = vas de reacţie pentru O_2; *E* = vas cu nivel de mercur; *R* = robinete.

Calcul: Oxigen % = (A—B)10

A = cantitatea iniţială de aer introdusă în biuretă (10 ml)

B = cantitatea de aer rămasă în biuretă după fixarea oxigenului.

Obs.: odată cu determinarea oxigenului din aer se poate determina bioxidul de carbon dacă într-unul din vasele de reacţie se introduce un reactiv care reţine CO_2 (hidroxid de potasiu 10—20%).

2.8.1.2. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON DIN AER

Generalităţi: bioxidul de carbon rezultă din combustia substanţelor organice în prezenţa unei cantităţi suficiente de oxigen.

În atmosferă se realizează un echilibru între producerea şi fixarea lui, de către plante în procesul de asimilaţie clorofiliană şi de către suprafeţele de apă.

2.8.1.2.1. METODA TITRIMETRICĂ (SUBOTIN—NAGORSKI)

Principiul metodei: bioxidul de carbon este fixat sub formă de carbonat de bariu într-o soluţie de hidroxid de bariu iar excesul de hidroxid de bariu se titrează cu acid oxalic în prezenţa fenolftaleinei ca indicator.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Reactivi: — soluţia de hidroxid de bariu: 7,5 g hidroxid de bariu se dizolvă în 1 000 ml apă bidistilată fiartă şi răcită.

1 ml din soluţia de hidroxid de bariu trebuie să corespundă la 1 ml soluţie de acid oxalic folosit la titrare;

— soluţia de acid oxalic: 2,8644 g acid oxalic exact cântărit se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată, apoi se diluează volumul până la 1 000 ml cu apă bidistilată.

1 ml din soluţia de acid oxalic corespunde la 1 mg CO_2

— soluţia de fenolftaleină 1% în alcool 70%.

Recoltarea aerului: aerul de analizat se recoltează în flacoane de sticlă cu volum cunoscut, prin înlocuirea aerului.

Volumul de aer recoltat trebuie să fie de 10 ori mai mare decât volumul sticlei.

Modul de lucru: vasul în care s-a recoltat aerul se astupă cu un dop prevăzut cu un orificiu prin care se introduce gâtul unei sticluţe ce conţine cantitatea exact măsurată şi titrată de hidroxid de bariu şi care se transvazează în flaconul în care s-a recoltat aerul. Se agită flaconul timp de 10′ pentru ca întreg volumul de aer recoltat să fie pus în contact cu soluţia de hidroxid de bariu. Se lasă să reacţioneze 10—12 ore. După fixarea bioxidului de carbon se trece soluţia din flaconul de recoltare în sticluţa mică. Se aspiră soluţia de hidroxid de bariu cu ajutorul unei biurete speciale care are la partea superioară un robinet cu două căi. O cale este în legătură cu para aspiratoare iar cealaltă cale cu para respingătoare care este ataşată la un tub Petri ce conţine var sodat pentru reţinerea bioxidului de carbon. În timpul aspirării soluţiei de hidroxid de bariu, vârful biuretei se menţine în soluţia care se aspiră.

Într-un flacon Erlenmayer se măsoară exact 25 ml soluţie de acid oxalic, se introduc 2 picături de fenolftaleină şi se titrează cu soluţia de hidroxid de bariu din biuretă, menţinând vârful biuretei în soluţie, până la colorație în roz persistent (fig. 14).

Se goleşte biureta şi se spală de CO_2 folosind pompa respingătoare. Pentru titrarea soluţiei de hidroxid de bariu neexpusă în contact cu proba de aer se procedează la fel ca şi pentru proba de hidroxid după fixarea bioxidului de carbon.

Calcul:

$$CO_2\% = \frac{(u/m - u/m')v \cdot 0{,}506}{V} \cdot 100$$

u = cantitatea de acid oxalic în ml luată pentru fiecare titrare (25 ml)

m = cantitatea de hidroxid de bariu, în ml, folosită pentru titrarea celor 25 ml acid oxalic, din soluţia neexpusă

m' = cantitatea de hidroxid de bariu, în ml, folosiţi pentru titrarea celor 25 ml acid oxalic, din soluţia expusă în contact cu aerul de analizat

v = cantitatea de hidroxid de bariu, în ml, introdusă în vasul de recoltare

V = volumul de aer recoltat, în cm^3.

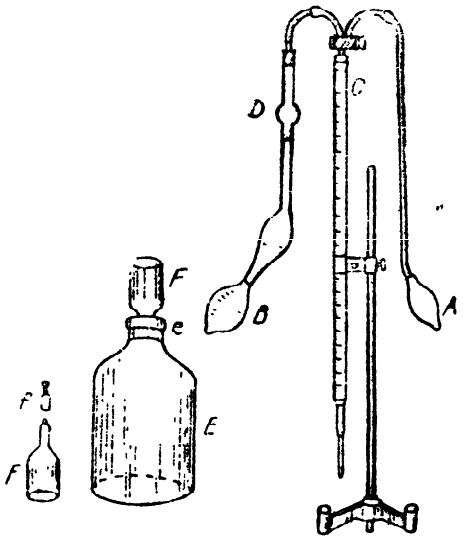


Fig. 14. — Dispozitivul Subotin-Nagorski.

A = para aspiratoare; *B* = para respingătoare; *C* = biureta; *D* = tub Petri cu var sodat; *E* = sticla mare; *e* = dopul sticlei mari; *F* = sticla mică; *f* = dopul sticlei mici

2.8.1.2.2. METODA INTERFEROMETRICĂ

Principiul metodei: se bazează pe fenomenul de refracţie şi interferenţă a luminii care variază în funcţie de densitatea mediului prin care trece un fascicul luminos.

Reactivi şi material necesar: — clorură de calciu;

— silicagel;

— ascarită: 1 kg NaOH solubil se dizolvă într-o soluţie de carbonat de potasiu (1 000 g pentru 500 ml apă). Soluţia de mai sus se fierbe cu fibre de azbest până se face ca un terci. Se lasă pe baia de nisip 3—4 ore şi în final se prezintă ca o pastă de culoare cafeniu închis. Caldă se întinde cu o lingură pe o placă de porţelan, se taie în pătrăţele mici cu latura de cca 20 mm şi apoi se lasă să se răcească la temperatura camerei;

— nomograme şi tabele care însoţesc aparatul;

— pungi de PVC.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se recoltează în pungi de PVC prin aspiraţie, se închid bine şi apoi se transportă în laborator.

Modul de lucru: se montează cele 2 camere de 100 cm^3 la aparat în așa fel încât punctul roșu să fie îndreptat spre ocular. Cu ajutorul unui robinet cu 3 căi se face legătura ca aerul să circule prin ambele tuburi. Folosind o pompă de mână (aspiro-respingătoare) se introduce aer în ambele camere, filtrat prin ascorită și silicagel pentru reținerea bioxidului de carbon și a vaporilor de apă. Se pompează de cca 10 ori volumul camerelor.

Se așteaptă 5' și cu ajutorul tamburului se suprapun franjurile, urmărind prin ocular. Se citește valoarea obținută pe tambur care este considerată punctul zero. Se manipulează robinetul cu 3 căi pentru a izola camera de aer din dreapta. Aerul recoltat în punga de PVC se pompează în partea dreaptă a aparatului, făcându-se legătura cu camera de aer, printr-un filtru cu silicagel sau clorură de calciu pentru reținerea vaporilor de apă.

După introducerea aerului se așteaptă 5' și apoi se suprapun iarăși franjurile dereglate prin pomparea aerului și se face citirea pe vernier.

Calcul: $CO_2\% = h_0 \times 0{,}3456$

Valoarea lui h_0 se calculează având nevoie de următorii factori:

t = diferența dintre valoarea punctului zero și valoarea citită pentru proba de aer cercetată

h = se calculează din tabelul interferometrului corespunzător valorii lui t calculat mai sus

F = reprezintă valoarea citită pe nomogramă aparatului prin unirea valorii presiunii și a temperaturii camerei unde s-a făcut determinarea interferometrică.

h_0 = se află unind valorile lui F cu valorile lui h pe nomograma aparatului.

2.8.2. METODE DE DETERMINARE A POLUANȚILOR CU ACȚIUNE IRITANTĂ

Substanțele iritante constituie poluanții cel mai frecvent întâlniți în atmosferă. Acțiunea lor se exercită în primul rând asupra aparatului respirator, reprezentând factori etiologici importanți ai bronhopneumopatiilor cronice obstructive. De asemenea scad rezistența aparatului respirator față de infecțiile microbiene și virotice. Sunt factori importanți de disconfort putând provoca — la concentrații mai mari — senzații neplăcute de iritații respiratorii și oculare, determină tulburări ecologice prin lezarea faunei și florei și produc degradarea materialelor de construcție și/sau a diferitelor obiective.

Am inclus între poluanții iritanți și suspensiile din aer, acest efect fiind constant realizat de acestea, la care se pot adăuga și alte efecte nocive în funcție de compoziția lor chimică.

2.8.2.1. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SULF DIN AER

Generalități: combustibilii lichizi dar mai ales cei solizi (cărbunii inferiori) în urma procesului arderii elimină cantități importante de bioxid de sulf în aerul atmosferic. De asemenea, bioxidul de sulf mai poate ajunge în aer de la diverite industrii (fabricarea acidului sulfuric, prelucrarea minereurilor ce conțin sulf, fabricarea hârtiei etc.).

Bioxidul de sulf este un gaz cu miros înecăcios și mai greu decât aerul. Este un reducător care se poate oxida formând SO_3, în prezența de catalizator sau a radiațiilor solare, rezultând în atmosferă acid sulfuric și/sau sulfați.

Acționează asupra plantelor producând leziuni necrozante. Asupra oamenilor acționează ca iritant al aparatului respirator.

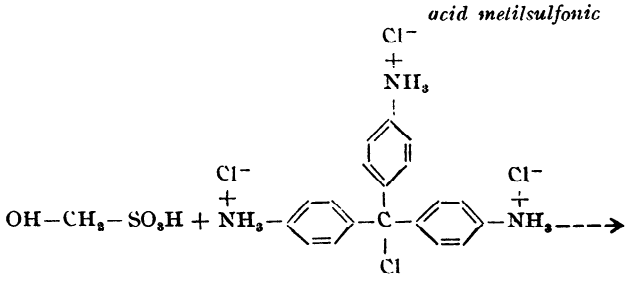
2.8.2.1.1. METODA COLORIMETRICĂ

Principiul metodei: bioxidul de sulf din aer reacționează cu o soluție de tetracloromercurat de sodiu în prezența formaldehidei și pararozanilinei decolorată formând un complex colorat în roșu violet, a cărui intensitate este proporțională cu concentrația de SO_2.

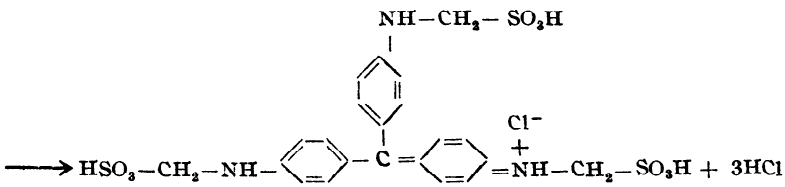
$$[HgCl_4]^{--} + SO_3^{--} \longrightarrow [HgCl_2SO_3]^{--} + 2Cl^-$$

$$[HgCl_2SO_3]^{--} + HCHO + 2H^+ \longrightarrow OH-CH_2-SO_3H + HgCl_2$$

acid metilsulfonic



pararozanilinia (incoloră)



Interferențe: reacția este interferată de oxizi de azot, care se îndepărtează prin introducerea în soluția absorbantă de acid sulfamic în concentrație de 0,06%, de fier care poate fi eliminat introducând în soluția absorbantă sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic în concentrație de 0,01% și de H_2S care este reținut de soluția absorbantă formând HgS^+ ce se îndepărtează prin filtrare.

Reactivi: — soluția absorbantă: 11,7 g clorură de sodiu se dizolvă în aproximativ 500 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml și se adaugă 27,2 g clorură mercurică ($HgCl_2$). După dizolvare completă se aduce la semn cu apa bidistilată;

— soluția de pararozanilină: 0,2 g pararozanilină se dizolvă în cca 200 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 30 ml HCl conc. d = 1,19 și se completează la semn cu apă bidistilată;

— formaldehidă, soluție 0,4%: se diluează soluția de formaldehidă 40% de 100 ori — se prepară la nevoie;

— soluția etalon stoc pentru SO_2: se dizolvă 0,5 g sulfit de sodiu (Na_2SO_3) sau 37 g metabisulfit de sodiu ($NO_2S_2O_5$) în 500 cm³ apă bidistilată proaspăt fiartă și răcită.

Într-un vas Erlenmayer cu dop rodat se introduc 25 cm³ din soluția de mai sus și 50 cm³ soluție de iod 0,01 n. Se închide flaconul, se amestecă și se lasă la întuneric 5 minute, după care se titrează cu o soluție de tip sulfat de sodiu 0,01 n până la galben deschis. Se adaugă 2 cm³ de soluție de amidon 1%. și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre.

Calcul:

$$\mu g\ SO_2/cm^3 = \frac{Af_1 - Bf_2 \times 320}{V}$$

în care:

A = cm³ de soluție de iod 0,01 n

f_1 = factorul soluției de iod

B = cm³ soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 n folosiți la titrare

f_2 = factorul soluției de tiosulfat

320 = μg SO_2 corespunzător la 1 cm³ de soluție de iod 0,01 n

V = cm³ soluție etalon de sulfat de sodiu luați în lucru, în cazul nostru 25 cm³.

— Soluția etalon de lucru: într-un balon cotat de 200 cm³ care conține cca. 100 cm³ soluție absorbantă se introduce cantitatea de soluție stoc care corespunde la 100 μg SO_2 și se completează la semn cu soluție absorbabilă.

1 cm³ din această soluție conține 5 μg SO_2.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un absorbitor care conține 10 ml soluție absorbantă cu un debit de cca 1 litru/minut pentru concentrațiile momentane și cu 0,5—0,7 litri/minut pentru determinarea concentrațiilor medii zilnice. În timpul recoltării probelor se recomandă ca absorbitorul să fie ferit de lumină.

Modul de lucru: conținutul absorbitorului se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 25 ml. Se adaugă 1 ml pararozanilină și după agitare se mai adaugă 1 ml soluție, de formaldehidă și se completează volumul

până la 25 ml, cu apă bidistilată. Se lasă 20' în repaus, apoi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 548 nm în cuva de 1 cm faţă de un martor care se prepară din 10 ml soluţie absorbantă, 1 ml pararozanilină, 1 ml formaldehidă şi se completează volumul cu apă bidistilată până la 25 ml. Valoarea extincţiei probei se raportează la curba de etalonare şi se obţine concentraţia în μg SO_2 din proba de aer rec oltată.

Scara de etalonare se întocmeşte după schema de mai jos :

Concentraţia în SO_2/probă de aer	*μg*	*0*	*2,5*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Soluţia etalon de lucru	ml	0,0	0,5	1	2	3	4	5
Soluţia absorbantă	ml	10	9,5	9	8	7	6	5
Soluţie de pararozanilină	ml		câte 1 ml					
Soluţie de formaldehidă	ml		câte 1 ml					
Apă bidistilată	ml	13	13	13	13	13	13	31

Se lasă în repaus 20' apoi se citeşte extincţia pentru fiecare concentraţie din scară în aceleaşi condiţii ca şi proba.

Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg SO_2/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentraţia în μg SO_2 din proba de aer recoltată
V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.1.2. METODA NEFELOMETRICĂ

Principiul metodei: bioxidul de sulf oxidat formează cu apa, H_2SO_4 care se dozează nefelometric ca sulfat de plumb în mediul acid.

Reactivi: — clorat de potasiu, soluţie absorbantă 2,5%;

— acid azotic soluţie 1 N;

— azotat de plumb 10%;

— alcool etilic 95%;

— soluţia etalon stoc pentru bioxid de sulf: 0,2723 g sulfat de potasiu p.a. se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie corespunde la 1 mg SO_2.

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 50 ori.

1 ml din această soluție conține 20 μg SO_2.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un absorbitor care conține 10 ml soluție absorbantă, cu un debit de 1 litru/minut pentru probele momentane și de 0,2—0,3 litri/minut pentru probele medii zilnice.

Modul de lucru: conținutul absorbitorului se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn, dacă e cazul, cu apă bidistilată. Se adaugă apoi 0,5 ml acid azotic, 0,5 ml azotat de plumb și 1 ml alcool etilic, agitând proba după fiecare adăugare de reactiv. Măsurarea opalescenței se face după 15′ de la adăugarea ultimului reactiv la un spectrofotometru prevăzut cu accesorii pentru turbiditate, la lungimea de undă de 475 nm în cuva de 0,5 cm. În lipsa accesoriilor pentru turbiditate se poate măsura extincția la lungimea de undă de 420 nm și cuva de 1 cm față de un martor preparat din 10 ml soluție absorbantă și prelucrat ca și proba.

Valoarea existenței obținute se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema:

Concentrația în SO_2/probă de aer	μg	*0*	*20*	*40*	*60*	*80*	*100*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Soluția absorbantă	ml	10	9	8	7	6	5
Acid azotic 1 N	ml	câte 0,5 ml					
Azotat de plumb 10%	ml	câte 0,5 ml					
Alcool etilic 95%	ml	câte 1,0 ml					

Fiecare concentrație din scară se prelucrează în aceleași condiții ca și proba. Cu valorile obținute se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg SO_2/m^3 aer $= \frac{c}{V}$

c = concentrația în μg SO_2 din proba de aer recoltată;

V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.2. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE AZOT DIN AER

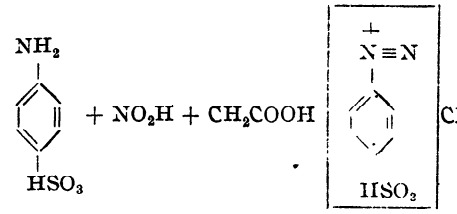
Generalități: dintre oxizii de azot care au un rol important în poluarea atmosferei sunt monoxidul de azot (NO) și bioxidul de azot (NO_2). Acești oxizi pot fi emiși în aerul atmosferic în urma unor procese biologice naturale, dar principala sursă o reprezintă combustiile la temperatură ridicată și unele procese industriale. Bioxidul de azot este un gaz iritant cu acțiune asupra căilor respiratorii profunde și a alveolei pulmonare

forță solubilității lui relativ reduse. Toxicologia monoxidului de azot este mai puțin cunoscută la nivelul concentrațiilor care se găsesc în aer. Oxizii de azot au și efect methemoglobinizant.

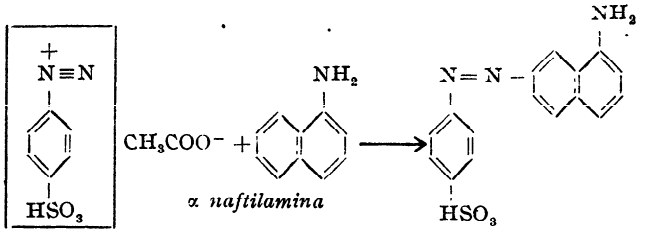
În concentrații crescute produce leziuni necrotice asupra vegetației.

2.8.2.2.1. METODA I

Principiul metodei: bioxidul de azot reacționează cu aminele primare formând un colorant azoic a cărui intensitate este proporțională cu concentrația bioxidului de azot.



acid sulfanilic



Reactivi: — soluția absorbantă de IK 0,3 N sau 5%.

— soluția de sulfit de sodiu 0,01 N proaspăt preparată;

— soluția de α naftilamină: 0,2 g α naftilamină se amestecă cu 20 ml apă bidistilată și se fierbe 3', după dizolvare se toarnă 150 ml acid acetic 12%.

— soluția de acid sulfanilic: 0,5 g acid sulfanilic se dizolvă în 150 ml acid acetic 12%;

— soluția etalon stoc: 1,0797 g azotit de sodiu ($NaNO_2$) se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 1 mg NO_2.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 1 000 de ori.

1 ml din această soluție corespunde la 1 μg NO_2.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat este aspirat în 2 microabsorbitoare legate în serie conținând fiecare câte 10 ml soluție absorbantă. Prelevarea probelor se face cu un debit de 0,3 litri aer/minut.

Modul de lucru: conținutul din cele două microabsorbitoare se trece cantitativ într-un balon cotat de 25 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se introduc apoi 0,5 ml acid sulfanilic și 0,5 ml α naftilamină, se agită și se lasă în repaus 10'. Se introduc apoi 5 picături de sulfit de sodiu 0,01 N și se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 530 nm în cuva de 1 cm față de martor preparat din 25 ml soluție absorbantă, 0,5 ml acid sulfanilic și 0,5 ml α naftilamină.

Valoarea extincției probei se interpolează pe curba de etalonare și se obține concentrația în bioxid de azot a probei de aer recoltată.

Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Concentrația în NO_2/probă de aer	*µg*	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Soluția etalon de lucru	ml	0	5	10	15	20	25
Soluția absorbantă	ml	25	20	15	10	5	0
Acid sulfanilic	ml	câte 0,5 ml					
α naftilamina	ml	câte 0,5 ml					
Sulfit de sodiu	pic.	câte 5 picături după 10'					

Se citește extincția pentru fiecare concentrație în aceleași condiții ca și proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg NO_2/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg NO_2 în proba de aer recoltată
V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.2.2. METODA II

Principiul metodei: NO_2 reacționează cu acidul sulfanilic în mediul slab acid cu care formează o sare de diazoniu care cu N-1-naftil-etilendiamina dă un colorant azoic.

Reactivi: — soluția absorbantă: 5 g acid sulfanilic anhidru se dizolvă în cca 600 ml apă bidistilată lipsită de nitriți. Pentru dizolvare se încălzește ușor la 50—60 °C. Se adaugă apoi 50 ml acid acetic glacial, 10 ml acetonă și 0,05 g N-1-naftil-etilendiamina clorhidrat, se completează 1 000 ml cu apă bidistilată;

— soluția etalon stoc de nitrit: 1,0797 g azotit de sodiu se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 1 mg NO_2.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția etalon stoc care se diluează de 200 ori.

1 ml din această soluție corespunde la 5 μg NO_2.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat este aspirat în 2 microabsorbitoare legate în serie, fiecare conținând câte 10 ml soluție absorbantă, cu un debit de 0,3 litri/minut. În timpul prelevării probelor, vasul de absorbție va fi ferit de lumina solară directă.

Modul de lucru: conținutul absorbitoarelor este trecut cantitativ într-un balon cotat de 25 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. După agitare se măsoară extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 550 nm în cuva de 1 cm în compensație cu soluția absorbantă. Valoarea extincției se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Concentrația în NO_2/proba de aer	*μg*	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Soluția absorbantă	ml	25	24	23	22	21	20

După 30′ se măsoară extincția fiecărei concentrații în aceleași condiții ca și proba de aer. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg NO_2/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

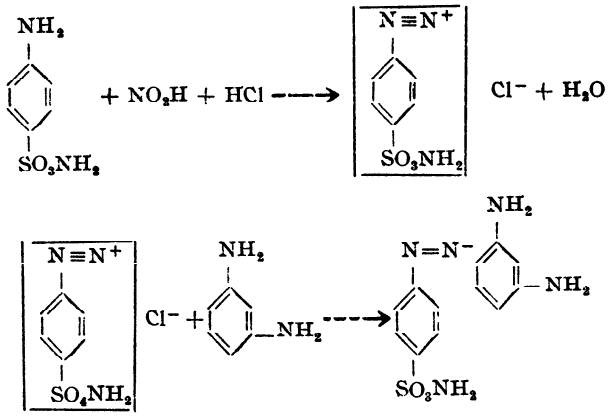
C = concentrația în μg NO_2 din proba de aer recoltată

V = volumul de aer recoltat în litri.

Obs.: s-au cântărit 1,0797 g nitrit de sodiu deoarece în cazul reacției ce are loc în soluția absorbantă 0,72 moli Na NO_2 produc o culoare echivalentă cu cea dată de 1 mol de NO_2.

2.8.2.2.3. METODA III

Principiul metodei: NO_2 reacționează cu sulfamida în mediul acid formând sarea de diazoniu care cu metafenilendiamina dă un complex colorat în galben de sulfamidocrizolidina.



Reactivi: — soluție de sulfamidă 1,5%: 1,5 g sulfamidă se trece într-un balon cotat de 100 ml cu câțiva ml de apă bidistilată. Se adaugă apoi 5 ml HCl conc. și se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluție de metafenilendiamina hidroclorică 1% preparată extemporaneu;

— soluție absorbantă: NaOH 0,1 N;

— soluție NaOH 20%

— soluție etalon stoc (vezi metoda I sau II);

— soluție etalon de lucru se prepară din soluție stoc diluată de 1 000 ori;

1 ml din această soluție corespunde la 1 μg NO_2.

Recoltarea probelor de aer: aerul se aspiră prin 2 microabsorbitoare legate în serie conținând fiecare câte 5 ml soluție de NaOH, 0,1 N cu un debit de 0,3 litri/minut.

Modul de lucru: conținutul microabsorbitoarelor se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn cu soluția absorbantă. Se adaugă 0,5 ml sulfamidă, se agită și se lasă în repaus 2', apoi se adaugă 0,5 ml metafenilendiamină și 1 ml NaOH 20%.

După 10' se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 410 nm și în cuva de 1 cm față de un martor.

Valoarea extincției se raportează la curba de etalonare. Curba de etalonare se întocmește după schema:

Conc. în NO_2/probă de aer	μg	*0*	*1*	*2*	*3*	*5*	*7*	*9*	*10*
Soluția etalon	ml	0	1	2	3	5	7	9	10
Soluția absorbantă	ml	10	9	8	7	5	3	1	0
Sol. sulfamidă	ml	câte 0,5 ml (se lasă 2' în repaus)							
Sol. metafenilendiamină	ml	câte 0,5 ml							
Sol. de NaOH 20%	ml	câte 1 ml							

După 10' se citește extincția pentru fiecare concentrație din scară în aceleași condiții ca și proba.

Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg NO_2/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg NO_2 din proba de aer

V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.3. DETERMINAREA ACIDITĂȚII AERULUI

Generalități: aciditatea aerului este determinată de prezența în special a acizilor minerali care se găsesc sub formă de aerosoli lichizi sau gaze și provin de la diversele industrii chimice, fabrici de superfosfați,

de aluminiu etc. Aciditatea crescută a aerului are implicații asupra vegetației, construcțiilor și asupra sănătății omului.

Principiul metodei: soluția neutră, galbenă de roșu de metil este colorată în roz-roșcat în prezența acizilor tari. Intensitatea colorației este proporțională cu concentrația ionilor de hidrogen și se poate colorimetra.

Reactivi: apa bidistilată cu pH = 6,6 — 6,8

— roșu de metil, soluție 0,01% în alcool etilic;

— soluția etalon stoc: din soluția de HCl 0,1 N cu factor cunoscut se prepară o soluție de HCl 0,005 N.

1 ml din această soluție corespunde la 5 μg ioni de H^-.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 ori;

1 ml din această soluție corespunde la 0,10 μg ioni de H^-.

Recoltarea aerului: aerul se aspiră prin două microabsorbitoare legate în serie conținând fiecare câte 10 ml apă bidistilată, cu un debit de 0,3—0,5 litri/minut.

Modul de lucru: conținutul ambelor microabsorbitoare se trece cantitativ într-un balon cotat de 25 ml. Se adaugă apoi 1 ml roșu de metil și se completează la semn cu apă bidistilată. Extincția coloratiei obținute se citește imediat la un spectrofotometru la lungimea de undă de 530 nm și în cuva de 1 cm drum optic față de un martor preparat din 24 ml apă bidistilată și 1 ml roșu de metil.

Valoarea extincției obținută se interpolează pe curba de etalonare și se obține concentrația „C" în μg ioni de hidrogen din proba recoltată.

Scara de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Concentr. în ioni de H/probă	μg	*0*	*0,10*	*0,20*	*0,30*	*0,40*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4
Apă bidistilată	ml	24	23	22	21	20
Roșu de metil	ml	câte 1 ml				

Extincțiile pentru fiecare concentrație din scară se citesc la spectrofotometru în aceleași condiții ca și proba și cu valorile obținute se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg ioni de H^+/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg H în proba de aer recoltată

V = volumul de aer recoltat, exprimat în litri.

Obs.: aciditatea aerului se poate exprima și în pH care este logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de H.

Dacă concentrația ionilor de H din proba de aer recoltată depășește scara, se recomandă diluarea probei sau recoltarea unei cantități mai mici de aer.

2.8.2.4. DETERMINAREA OXIDANȚILOR DIN AER

Generalități: ozonul și alți oxidanți se formează în aerul poluat în urma reacțiilor fotochimice. Principala reacție asupra organismului uman este iritația mucoaselor oculare și respiratorii.

Principiul metodei: puterea oxidantă a aerului se determină prin titrarea iodului pus în libertate dintr-o soluție de IK, cu tiosulfat de sodiu în prezența amidonului ca indicator.

Reactivi: — soluția absorbantă de IK 8%;
— soluția de tiosulfat de sodiu 0,001 N se prepară din soluția 0,1 N diluată de 100 ori;
— soluția de amidon 1%;
— soluția de H_2SO_4 10% în volume.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un absorbitor care conține 10 ml soluție absorbantă de IK și 0,5 ml soluție de amidon. Debitul de aspirație este de 1—2 litri/minut. În timpul recoltării microimpingerul trebuie ferit de lumină.

Modul de lucru: proba se transvazează cantitativ într-un flacon Erlenmeyer, se adaugă 5 ml acid sulfuric 10% și se titrează cu tiosulfat dintr-o microbiuretă până la decolorare completă. Se face și o probă martor în aceleași condiții ca proba, fără a se aspira aer prin ea.

Calcul: $$\text{mg } O_3/m^3 \text{ aer} = \frac{(V - V_1)f \cdot 0{,}024 \cdot 1000}{V_2}$$

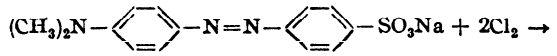
V = ml soluție de tiosulfat folosită la titrarea probei
V_1 = ml soluție de tiosulfat folosiți la titrarea probei martor
f = factorul soluției de tiosulfat
0,024 = echivalentul în mg ozon a unui ml de soluție de tiosulfat 0,001 N.
V_2 = volumul de aer recoltat, în litri.

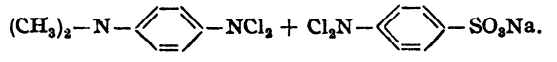
2.8.2.5. DETERMINAREA CLORULUI (Cl_2) DIN AER

Generalități: clorul se întâlnește în aerul atmosferic în apropierea fabricilor de clor, de hârtie, coloranților, fabricilor de clorură de var etc. Este un gaz cu mare putere de reacție, formând cu vaporii din atmosferă HCl care provoacă coroziunea metalelor. Are acțiune puternic iritantă asupra căilor respiratorii.

2.8.2.5.1. METODA CU METILORANJ

Principiul metodei: clorul molecular decolorează soluția de metiloranj în mediul acid proporțional cu concentrația clorului:





Această metodă se folosește în cazul determinării concentrației momentane.

Reactivi: — metiloranj — soluţie stoc: — 0,1 g metiloranj se dizolvă în cca 100 ml apă bidistilată fierbinte. După răcire se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 0,5 BrK şi 20 ml alcool etilic şi se completează la semn cu apă bidistilată. Se păstrează la rece, întuneric şi sticlă brună;

— metiloranj, soluţia standardizată trebuie să corespundă la 1 μg clor/ml. Pentru standardizarea soluţiei de metiloranj se procedează astfel: într-un balon cotat de 100 ml se introduc 5 ml soluţie de metiloranj, 4 ml H_2SO_4 0,05 N şi se completează la semn cu apă bidistilată.

Se iau 25 ml din această soluţie într-un flacon Erlenmayer şi se titrează cu soluţie de clor, etalon de lucru până la culoarea galben citrin. Pentru 25 ml soluţie de metiloranj trebuie să se folosească 2,5 ml soluţie de clor (25 μg clor) adică 1 ml soluţie de metiloranj trebuie să corespundă la 1 μg clor. Soluţia de metiloranj se ajustează până se ajunge la concentraţia de mai sus;

— soluţia de clor stoc se prepară din clorură de var ($CaOCl_2$), cloramină sau orice substanţă clorigenă (capabilă de a elibera clor în prezenţa apei): 5 g substanţă clorigenă se dizolvă în aproximativ 250 ml apă bidistilată. Se agită bine şi apoi se lasă în repaus câteva ore la întuneric până se limpezeşte complet. Se sifonează supernatantul limpede într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

Titrul soluţiei de clor se determină cu o soluţie de tiosulfat 0,02 N astfel: 10 ml din soluţia de clor se introduc într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat, 60 ml apă bidistilată, 5 ml H_2SO_4 10% şi cca 1 g IK. Se lasă 5' la întuneric după care se titrează iodul eliberat, cu tiosulfat de sodiu în prezenţa amidonului.

1 ml soluţie de tiosulfat 0,02 N corespunde la 0,709 mg Cl;

— soluţia etalon de lucru se prepară la nevoie prin diluarea soluţiei stoc de clor până se obţine o concentraţie de 10 μg clor/ml.

Înainte de a prepara soluţia etalon de lucru se verifică titrul soluţiei de clor stoc;

— acid sulfuric 0,05 N şi 10%;

— soluţia de amidon 0,5%;

— soluţia de tiosulfat de sodiu 0,02 N se prepară din soluţia de tiosulfat 0,1 N diluată de 5 ori;

— soluţia absorbantă: într-un balon cotat de 100 ml se introduc 4 ml H_2SO_4 0,05 N şi se completează la semn cu soluţia de metiloranj standardizată.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră prin 2 microabsorbatoare legate în serie conţinând fiecare câte 4 ml soluţie absorbantă. Debitul de aspiraţie este de 0,3 litri/minut.

Modul de lucru: conţinutul microabsorbitoarelor se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml şi dacă este cazul se completează la semn cu apă bidistilată.

Extincţia se măsoară la spectrofotometru la lungimea de undă de 530 nm în cuva de 1 cm şi se raportează la curba de etalonare.

Curba de etalonare se întocmește după următoarea schemă:

Conc. Cl/probă	*µg*	*0*	*2*	*4*	*6*	*8*	*10*
Soluția etalon	ml	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Soluția absorbantă	ml	10	9,8	9,6	9,4	9,2	9,0

Se lasă în repaus 30' după care se citesc extincțiile la spectrofotometru în aceleași condiții ca și proba de aer. Se trasează curba care este descendentă.

Calcul: mg $Cl_2/m^3 = \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg Cl_2 din proba de aer recoltat

V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.5.2. METODA CU ORTOTOLIDINĂ

Principiul metodei: clorul molecular reacționează cu ortotolidină în mediul acid cu care formează un complex colorat în galben a cărui intensitate este proporțională cu concentrația clorului.

Reactivi: — hidroxid de sodiu, soluție 0,1 N (soluție absorbantă);

— ortotolidina 0,1‰ (vezi determinarea clorului rezidual din apă);

— soluția etalon stoc de clor: se barbotează clor gazos într-o soluție de NaOH N. Standardizarea soluției de clor se face după metoda descrisă la determinarea necesarului de clor al apei;

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată în așa fel încât 1 ml să conțină 10 µg clor.

Recoltarea probelor de aer: aerul de cercetat se aspiră în 2 vase de absorbție legate în serie conținând fiecare câte 15 ml soluție absorbantă. Debitul de aspirație este de 1—1,5 litri/minut.

Modul de lucru: conținutul din cele 2 absorbitoare se trece cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, se neutralizează, se adaugă 2,5 ml ortotolidină și se completează volumul cu apă până la semn. Se lasă 10 minute pentru dezvoltarea culorii și se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 435 nm în cuva de 1 cm drum optic față de un martor preparat din 30 ml soluție absorbantă, 2,5 ml ortotolidină și 17,5 ml apă bidistilată.

Valoarea extincției se interpolează pe o curbă de etalonare întocmită astfel:

Concentrația clorului/probă	*µg*	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Soluția absorbantă	ml	30	29	28	27	26	25
		se neutralizează					
Soluția de ortotolidină	ml	câte 2,5 ml					
Apă bidistilată	ml	câte 17,5 ml					

Se lasă în repaus 10 minute și apoi se citesc extincțiile în aceleași condiții ca proba; cu valorile obținute se trasează curba de etalonare, înscriind pe ordonată extincția iar pe abscisă concentrațiile corespunzătoare în μg clor.

Calcul: mg Clor/m³ aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg clor din proba de aer
V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.6. DETERMINAREA CLORURILOR TOTALE DIN AER

Principiul metodei: clorul molecular este redus la clor ionic sub acțiunea acidului arsenios apoi clorurile totale sunt determinate cu azotat de argint sub formă de clorură de argint,

$$AsO_3H_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow AsO_4H_3 + {}_2HCl$$

$$NO_3Ag + HCl \rightarrow NO_3H + AgCl$$

Reactivi: — soluție absorbantă: 0,1 g anhidridă arsenioasă (As_2O_3) se dizolvă în cca 5 ml NaOH 10% apoi se diluează până la 1 000 ml cu apă bidistilată;

— acid azotic 1%;

— azotat de argint 1%;

— soluție etalon stoc pentru cloruri: 0,1648 g clorură de sodiu sau 0,2102 g clorură de potasiu, uscată la 100° timp de 10 ore se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 100 μg clor

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc care se diluează de 10 ori.

1 ml din această soluție conține 10 μg clor.

Recoltarea probelor: aerul de analizat se aspiră prin 2 microabsorbitoare legate în serie conținând fiecare câte 10 ml soluție absorbantă. Debitul de aspirație este de 0,5 litri/minut.

Modul de lucru: conținutul fiecărui absorbitor este trecut cantitativ în câte o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se adaugă în fiecare eprubetă câte 1 ml acid azotic, 1 ml azotat de argint și se agită după fiecare adăugare de reactiv.

După 10' de repaus se măsoară intensitatea opalescenței la spectrofotometru prevăzut cu accesorii pentru turbiditate la lungimea de undă de 475 nm în cuva de 1 cm. Înainte de a se face citirea se agită bine proba. Valoarea obținută se interpolează pe curba de etalonare.

După 10' de repaus se citește opalescența la spectrofotometru în aceleași condiții ca și proba.

Conc. în clor/probă	µg	0	10	20	30	40	50
Sol. etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Sol. absorbantă	ml	10	9	8	7	6	5
Acid azotic 1%	ml	câte 1 ml					
Azotat de Ag 1%	ml	câte 1 ml					

Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg Cl^-/m^3 aer $= \frac{C_1 + C_2}{V}$

C_1 = concentrația în µg Clor în prima eprubetă
C_2 = concentrația în µg Clor în a doua eprubetă
V = volumul de aer recoltat, în litri.
Pentru calcularea clorului ionic se aplică formula:

$$mg\ Cl^-/m^3\ aer = A - B$$

A = concentrația clorului total în mg/m^3
B = concentrația clorului molecular în mg/m^3.

2.8.2.7. DETERMINAREA AMONIACULUI DIN AER

Generalități: amoniacul este un gaz mai ușor decât aerul și cu miros caracteristic. Se găsește prezent în apropierea platformelor de gunoi sau provenind, în urma unor procese industriale, din materia primă, intermediară sau finită (fabrici de acid azotic, amoniac, îngrășăminte azotoase, cocserii, rafinării, industria farmaceutică etc.).

Amoniacul se poate găsi în aer sub formă de gaz (NH_3) sau aerosoli lichizi (NH_3OH) sau solizi (sulfat de amoniu, sulfat dublu de amoniu și zinc, clorură de amoniu etc.).

Este iritant puternic la concentrații relativ ridicate, efectul depinzând și de sarea formată. Prin mirosul caracteristic este un factor de disconfort.

Principiul metodei: radicalul amoniu reacționează cu reactivul Nessler în mediul alcalin, cu care formează o coloratie galben-brun în funcție de concentrația amoniacului.

Reactivi: — apă bidistilată lipsită de amoniac (vezi determinarea amoniacului din apă).

— soluție absorbantă de H_2SO_4 0,01 N;

— reactiv Nessler: 50 g IK se dizolvă în 50 ml apă bidistilată caldă. În această soluție se adaugă sub continuă agitare soluție saturată de clorură mercurică (25 g $HgCl_2$ în 50 ml apă bidistilată caldă), până ce precipitatul de iodură mercurică care se formează nu se mai dizolvă. Se adaugă apoi cca 200 ml apă bidistilată și se lasă în repaus peste noapte. Lichidul supernatant se separă într-un cilindru gradat de 1 000 ml peste

care se adaugă o soluţie de KOH (150 g KOH dizolvaţi în 300 ml apă bidistilată) şi apoi se completează volumul până la 1 000 ml cu apă bidistilată. Se adaugă încă 5 ml clorură mercurică şi se lasă în repaus 24 ore. Se decantează supernatantul într-o sticlă brună cu dop de cauciuc şi se păstrează la întuneric;

— soluţia etalon stoc pentru amoniac: 0,3143 g clorură de amoniu (NH_4Cl) se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie corespunde la 1 mg NH_3.

— soluţia etalon de lucru se prepară prin diluarea de 100 ori a soluţiei stoc.

1 ml din această soluţie corespunde la 10 µg NH_3.

Recoltarea probelor: aerul se aspiră printr-un vas absorbitor care conţine 20 ml soluţie absorbantă, cu un debit de cca 1 litru/minut pentru probele medii zilnice şi 2—3 litri/minut pentru probele momentane.

Modul de lucru: conţinutul absorbitorului se trece cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, peste care se adaugă 4 ml reactiv Nessler şi se completează la semn cu soluţie absorbantă. După agitare se lasă în repaus 30' apoi se măsoară extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 450 nm în cuva de 1 cm, în compensaţie faţă de un martor preparat din 46 ml soluţie absorbantă şi 4 ml reactiv Nessler.

Valoarea extincţiei probei se interpolează pe curba de etalonare şi se obţine concentraţia „C" în amoniac corespunzătoare probei de aer recoltată.

Curba de etalonare se întocmeşte după schema de mai jos:

Concentr. în NH_3/probă	µg	0	20	40	60	80	100
Soluţia etalon de lucru	ml	0	2	4	6	8	10
Sol. absorbantă de H_2SO_4	ml	30	30	30	30	30	30
Reactiv Nessler	ml	câte 4 ml					
Soluţie absorbantă	ml	16	14	12	10	8	6

Se lasă în repaus 30' şi apoi se măsoară extincţia pentru fiecare concentraţie din scară în aceleaşi condiţii ca şi proba. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează curba.

Calcul: mg NH_3/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentraţia în µg amoniac din proba de aer recoltată

V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.2.8. DETERMINAREA PULBERILOR TOTALE DIN AER

Generalități: în aer se găsesc pulberi sedimentabile cu diametrul mai mare de 5 μ și pulberi în suspensie cu diametrul sub 5 μ.

Sursele care elimină pulberi în aerul atmosferic sunt multiple (transporturile, combustiile, diferite procese industriale etc.). În general pulberile au o acțiune iritantă a căilor respiratorii iar acțiunea specifică este legată de compoziția lor chimică (toxică, fibrozantă, alergizantă). Pulberile din aerul atmosferic au efect negativ asupra asimilației clorofiliene și în funcție de natura pulberilor poate duce la necroza frunzelor sau florilor.

Principiul metodei: constă în separarea pulberilor din aer prin sedimentarea liberă sau prin aspirație și determinarea lor folosind metoda gravimetrică, conimetrică, reflectometrică, densitometrică și chimică.

Material necesar: vase de sedimentare din sticlă sau material plastic de formă cilindrică cu diametrul de cca 20 cm și înălțimea de 40—50 cm spălate bine cu amestec sulfocromic și detergenți și clătite cu apă de robinet și apă bidistilată. Uscarea se face la loc ferit de prăfuire. Vasele se transportă pe teren acoperite cu hârtie legată cu sfoară pentru a evita prăfuirea;

— un sistem de aspirație format din:

— dispozitiv de aspirație;

— contor de gaze uscat;

— portfiltru confecționat din material inert (metal inoxidabil sau material plastic) care va fi prevăzut cu un suport pentru filtru (placă poroasă sau sită) care trebuie să susțină filtrul și să asigure o filtrare uniformă pe întreaga suprafață;

— filtru de membrană sau alte filtre dar care trebuie uscate și cântărite în prealabil. Filtrele se transportă în cutii ferite de umezeală și prăfuire și se manipulează cu pensета.

2.8.2.8.1. DETERMINAREA PULBERILOR SEDIMENTABILE

Recoltarea pulberilor din aer se face prin sedimentare liberă după legea gravitației. Pentru recoltarea pulberilor se folosesc vase de sticlă sau material plastic sau sedimentarea pe zăpadă.

Metoda sedimentării în vase: vasele de recoltare pregătite așa cum s-a arătat mai sus sunt amplasate în cutii de protecție confecționate din lemn, la înălțimea de 2,5 m. Dacă se urmărește recoltarea pulberilor de la o anumită sursă, vasele se amplasează în locuri ferite de impurificări suplimentare. Pentru recoltare se înlătură hârtia cu care au fost acoperite vasele și se introduce în fiecare vas câte 150—200 ml apă distilată. În timpul iernii pentru a preveni înghețarea apei se folosește o soluție alcoolică de 25—30% în locul apei distilate.

Se notează locul, data și ora amplasării vasului pentru recoltare, timpul de expunere fiind de 30 zile.

În timpul expunerii vasele se vor controla periodic și se va completa lichidul din vas dacă este nevoie.

Apa de ploaie și zăpada deranjează în cazul când depășește capacitatea vasului și probele nu se iau în considerație. După recoltare, vasele sunt acoperite la fel ca înainte de recoltare și transportate cu grijă în laborator.

Metoda sedimentării pe zăpadă constă în sedimentarea pulberilor pe zăpadă într-un anumit timp. Recoltarea probelor de zăpadă se face la câteva zile după căderea unei zăpezi abundente, pe porțiuni intacte și în straturi de grosimea a 20—30 cm. Recoltarea se face prin afundarea unui vas de sedimentare (pahar Berzelius) în zăpadă aproape de sol. Se face o mișcare de translație a vasului și cu ajutorul unei table se separă vasul de restul zăpezii. Vasele în care s-a recoltat zăpada se acoperă cu o hârtie, se leagă cu o sfoară și se transportă în laborator. Timpul de expunere se calculează în zile, de la ultima zăpadă.

Modul de lucru: vasele care conțin pulberile se șterg la exterior cu un tifon umed și apoi cu unul uscat. Cu ajutorul unei pense se îndepărtează frunzele, insectele și alte corpuri grosiere spălându-se deasupra vasului cu un jet de apă distilată. Conținutul vasului se trece cantitativ într-o capsulă tarată, cu ajutorul unei baghete de sticlă și se evaporă pe baia de apă, la sec. După evaporare, capsula se ține la etuvă la 105°C timp de 2 ore apoi se răcește la cca 1/2—1 oră în exsicator și se cântărește la balanța analitică efectuându-se astfel determinarea după *metoda gravimetrică.*

Operațiile de uscare și cântărire se repetă până la greutate constantă (diferența dintre ultimele două cântăriri să nu fie mai mare de 2 unități la a patra zecimală).

Pentru pulberile recoltate pe zăpadă se procedează la fel ca și pentru cele recoltate în vase, după ce s-a topit zăpada.

$$\text{Calcul: pulberi sedimentabile g/m}^2\text{/lună} = \frac{(A - B) \cdot 10\,000 \cdot 30}{S\,T.}$$

A = greutatea capsulei cu pulberi, în g

B = greutatea capsulei fără pulberi, în g

S = suprafața vasului de sedimentare sau a vasului în care s-a recoltat zăpada, în cm^2

T = timpul de expunere, în zile.

Obs.: metoda de determinare a pulberilor sedimentabile are avantajul de a fi foarte simplă dar este o metodă relativă de apreciere a concentrației pulberilor din aer deoarece se referă numai la particule de dimensiuni mari, sedimentabile.

28282 DETERMINAREA PULBERILOR ÎN SUSPENSIE

Recoltarea probelor se face folosind un sistem de aspirație descris mai sus. Debitul de aspirație este de 15—30 litri/minut. Reținerea pulberilor se face pe filtru de membrană sau pe un alt filtru.

Modul de lucru: înainte de recoltare filtrele se ţin în exsicator 24 ore, apoi se cântăresc la greutate constantă. După ce s-a făcut recoltarea, filtrele se usucă şi se cântăresc aşa cum s-a procedat şi înainte de recoltare.

Calcul: mg pulberi în suspensie/m³ $= \frac{(G_1 - G_2)\ 1\ 000}{V}$

G_1 = greutatea filtrului după recoltare, în mg
G_2 = greutatea filtrului înainte de recoltare, în mg
V = volumul de aer aspirat, în litri.

Determinarea pulberilor folosind alte sisteme de reţinere astfel: determinarea pulberilor folosind alonjă de sticlă se face prin cântărirea alonjei înainte şi după recoltarea aerului:

Calcul: mg pulberi/m³ $= \frac{(G_1 - G_2) \cdot 1\ 000}{V}$

G_1 = greutatea alonjei după recoltarea aerului, în mg
G_2 = greutatea alonjei înainte de recoltare, în mg
V = volumul de aer recoltat, în litri;

— determinarea pulberilor folosind impingerul: conţinutul din impinger se trece cantitativ într-o capsulă tarată şi după evaporare la sec pe baie şi cântărire se calculează cantitatea de pulberi recoltată, după formula:

Calcul: mg pulberi/m³ $= \frac{(G_1 - G_2)}{V} \cdot 1\ 000$

G_1 = greutatea capsulei cu pulberi, în mg
G_2 = greutatea capsulei fără pulberi, în mg
V = volumul de aer recoltat, în litri.

Prin metoda gravimetrică se obţine numai greutatea pulberilor. De o mare importanţă este şi dispersia şi granulometria pulberilor, pentru a aprecia procentul de particule care pot ajunge la nivelul plămânului unde îşi exercită acţiunea.

— *Metoda conimetrică* constă în determinarea numărului, formei şi dimensiunii particulelor din aer. Pentru aplicarea metodei conimetrice recoltarea se face cu ajutorul impingerului sau cu conimetrul Zeiss.

Determinarea numărului de particule recoltate cu ajutorul impingerului: după omogenizarea lichidului din impinger prin agitare, se recoltează cu o pipetă Pasteur din suspensia din vas şi se introduce într-o cameră de numărat (Bürcker-Turk, Fucks-Rosenthal etc.). Se lasă 10' în repaus, apoi se face numărătoarea particulelor pe cel puţin 6 câmpuri (4 în diagonală şi 2 lateral).

Calcul: Nr. particulelor/cm³ aer $= \frac{N \times V}{I \cdot n}$

N = media aritmetică a particulelor pe cele 6 câmpuri;
I = înălţimea camerei de numărat (notată pe fiecare cameră);

V = cantitatea de lichid în ml, în care s-a făcut recoltarea;
n = volumul de aer recoltat, în litri.

Obs.: numărul particulelor recoltate în impinger poate fi mai mic din cauza dizolvării în apă.

Determinarea numărului de particule recoltate, cu conimetrul Zeiss: după recoltare, fiecare câmp este adus în dreptul microscopului și se numără particulele fie pe tot câmpul, dacă sunt mai puține, fie în interiorul celor 2 unghiuri ce se văd în ocularul aparatului, având fiecare câte 18°.

Calcul: Nr. particulelor/cm³ aer $= \frac{N}{V}$ când numărătoarea se face pe tot câmpul sau $\frac{N \times 10}{V}$ când numărătoarea se face în interiorul celor două unghiuri.

N = numărul particulelor

V = volumul de aer recoltat în cm³.

Forma particulelor se examinează la microscop prin comparație cu alte particule cunoscute.

Dimensiunea particulelor: pentru dimensionarea particulelor, în ocularul microscopului se introduce un micrometru care este o riglă gradată sau un grup de linii situate la distanțe crescând una de alta. Micrometrul trebuie etalonat la grosismentul microscopului cu care se lucrează.

Pentru etalonare se folosește o lamă micrometrică care este gradată din 10 în 10 microni. Lama micrometrică se așează pe platina microscopului și se examinează câte gradații ale micrometrului ocular intră într-o gradație a lamei micrometrice. Exemplu; dacă într-o diviziune a lamei micrometrice (10 microni) intră 5 diviziuni ale micrometrului ocular, înseamnă că o diviziune a micrometrului are 2 microni.

După etalonarea micrometrului, în locul lamei micrometrice se pune lama cu pulberea pe care vrem s-o examinăm. Se dimensionează toate particulele deplasând lama într-un singur sens. Se dimensionează 100 particule și rezultatul se exprimă în procente pe grupe de dimensiuni astfel:

sub 1 micron	10—20 microni
1—5 microni	>20 microni
5—10 microni	

Metoda densitometrică: pulberile recoltate prin filtrare pe filtru de membrană sau hârtie de filtru sunt supuse unui fascicul de lumină care trece prin pata de pulberi de pe hârtia de filtru. Intensitatea de lumină trecută este invers proporțională cu concentrația pulberilor recoltate.

Metoda reflectometrică: intensitatea luminii reflectată de pulberile recoltate pe hârtie este invers proporțională cu gradul de înnegrire a pulberilor recoltate.

Metoda chimică: pulberile recoltate prin sedimentare sau prin aspirație se pot determina chimic după metoda de determinare indicată pentru fiecare poluant în parte.

2.8.3. DETERMINAREA POLUANȚILOR CU ACȚIUNE FIBROZANTĂ

Această categorie de poluanți este reprezentată de anumite categorii de pulberi, printre cele mai frecvent întâlnite în atmosferă fiind cele cu conținut de bioxid de siliciu, oxizi de fier, cobalt, bariu. Fără a fi descrise — decât excepțional — îmbolnăviri specifice (silicoză, sideroză) în condiții de poluare a aerului, există ipoteza că acești poluanți ar contribui la modificările discrete pulmonare descrise în zone intes poluate cu pulberi.

2.8.3.1. DETERMINAREA FIERULUI DIN AER

Generalități: fierul se găsește în atmosfera din jurul industriei siderurgice.

Se prezintă sub formă de suspensii solide, cel mai frecvent ca oxid de fier. În concentrații relativ ridicate poate provoca reacții fibroase ale plămânului.

Principiul metodei: fierul bivalent formează cu ortofenantrolina un complex colorat în roșu-portocaliu stabil la pH între 2—9.

Reactivi: — ortofenantrolina 0,5% în soluție alcoolică 50%.

— HNO_3 concentrat (d = 1,40)

— soluția tampon de acetat pH = 3,7—3,8 : 24 g acetat de sodiu se dizolvă în cca. 20 ml apă bidistilată peste care se adaugă 60 ml acid acetic glacial și se completează volumul până la 200 ml cu apă bidistilată.

— H_2SO_4 concentrat (d = 1,84) și soluție de H_2SO_4 M și 0,1 M;

— soluție de clorhidrat de hidroxilamină 10%;

— soluția etalon stoc de fier: 0,1404 g sare Mohr [$SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2O$] se dizolvă în câteva ml de H_2SO_4M apoi se completează până la 1 000 ml cu H_2SO_4 0,1 M.

1 ml din această soluție conține 0,02 mg Fe.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 4 ori, cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,005 mg Fe.

Soluția etalon stoc de fier se mai poate prepara din 0,5 g fier redus, pulbere, care se dizolvă în cca. 20 ml HCl 20% și se completează apoi volumul până la 100 ml cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 5 mg Fe. Soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 100 ori.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un filtru cu porozitate foarte fină (filtru de membrană) montat pe un portfiltru. Debitul de aspirație este de 10—15 litri/minut pentru probele pe 24 ore și 30 litri/minut pentru cele momentane.

Recoltarea pulberii de fier se poate face și prin sedimentare în vase.

Modul de lucru: filtrul pe care s-a recoltat proba este introdus într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 conc. şi 5 ml HNO_3 concentrat, se acoperă cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte pe baia de nisip până ce apar vapori albi de SO_3. Dacă reziduul nu este complet decolorat se mai adaugă 5 ml HNO_3 conc. şi se continuă mineralizarea. Reziduul complet alb se trece cantitativ cu apă acidulată cu acid azotic, într-o eprubetă gradată la 20 ml şi se completează la semn cu apa acidulată. Se iau din această soluţie 10 ml şi se introduc într-o eprubetă peste care se adaugă 2 ml hidroxilamină şi se lasă la repaus 15' pentru a se realiza reducerea fierului. Se adaugă apoi 2 ml soluţie tampon de acetat şi 1 ml ortofenantrolină şi după ce se agită se lasă în repaus 30' pentru dezvoltarea culorii. Extincţia se citeşte la spectrofotometru la lungimea de undă de 510 nm în cuva de 1 cm faţă de o probă martor obţinută prin mineralizarea filtrului pe care nu s-a recoltat aer şi prelucrat în aceleaşi condiţii ca şi proba. Valoarea extincţiei probei se interpolează pe curba de etalonare.

Dacă pulberea de fier a fost recoltată prin sedimentare se procedează astfel: se cântăreşte o alicotă din pulberea sedimentată şi se trece într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 conc. şi 5 ml HNO_3 conc., se acoperă cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte pe baia de nisip până la apariţia vaporilor albi de SO_3.

Reziduul complet alb se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 20 ml, cu apă acidulată cu acid azotic, apoi se completează la semn cu apa acidulată. Se iau din probă 10 ml, se introduc într-o eprubetă şi se procedează în continuare la fel ca şi pentru proba aspirată pe filtru.

Scara de etalonare se întocmeşte după schema:

Conc. Fe/probă	*µg*	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Apă bidistilată	ml	10	9	8	7	6	5
Hidroxilamină 10%	ml	câte 2 ml (repaus 15')					
Soluţia tampon de acetat	ml	câte 2 ml					
Sol. de ortofenantrolină	ml	câte 1 ml					

Se lasă în repaus 30' apoi se citesc extincţiile în aceleaşi condiţii ca şi proba. Se trasează curba.

Pentru proba recoltată prin aspiraţie:

Calcul: mg Fe/m^3 aer $= \frac{C \cdot 2}{V}$

C = concentraţia în µg fier din 1/2 din proba recoltată
V = volumul de aer aspirat, în litri.

Pentru proba recoltată prin sedimentare:

Calcul: $Fe\% = \frac{C \cdot 2}{G \cdot 10}$

C = concentrația în μg fier din 1/2 din proba luată în lucru
G = cantitatea de pulbere luată în lucru în mg.

2.8.3.2. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU DIN AER

Generalități: bioxidul de siliciu este un compus foarte răspândit în natură, iar agresivitatea lui pentru țesutul pulmonar este foarte mare. Expunerea la bioxid de siliciu rezultat din erodarea naturală a rocilor nu produce decât excepțional modificări patologice pulmonare. Poate să se găsească însă și în pulberile poluante provenite din diferite industrii, agresivitatea acestora fiind considerată în raport direct cu conținutul în SiO_2. Expunerile prelungite pot provoca reacții fibroase pulmonare dar în special alterează mecanismele de *clearance* mecanic.

Principiul metodei: îndepărtarea silicaților prin solubilizare cu acid pirofosforic și a bazelor insolubile cu acid fluorhidric și determinarea gravimetrică a bioxidului de siliciu existent.

Reactivi și material necesar: acid pirofosforic se obține din acid ortofosforic încălzit la 250—260°.

— acid clorhidric diluat 4%, în volume;
— acid fluorhidric concentrat;
— acid sulfuric p.a. conc. (d = 1,84);
— creuzet de platină;
— cuptor termoreglabil;
— sistem de aspirație;
— filtre de membrană sau alte filtre.

Recoltarea probelor de aer se face prin aspirație, cu un debit de 15—30 litri/minut, iar pulberea este reținută pe filtru de membrană sau un alt filtru.

Modul de lucru: din pulberea recoltată se cântăresc pe o sticlă de ceas exact 10 mg. Într-un pahar Berzelius mic se introduc 10 ml acid fosforic. Se fierb pe sita de azbest până ce acidul fosforic a trecut în acid pirofosforic, aceasta are loc la temperatura de 250—260°. Se urmărește fierberea până nu se mai degajă bule de aer. Se reduce temperatura la 250°C și se introduce în pahar cantitatea de pulbere cântărită (10 mg) menținînd temperatura la 250°C timp de 10'. În timpul fierberii se agită paharul din când în când. Se ia proba de pe sită și se lasă să se răcească. Se amestecă treptat cu 100 ml apă distilată amestecînd bine cu o baghetă. Suspensia este apoi filtrată printr-un filtru cantitativ cu porozitate foarte fină. Dacă filtratul nu este clar se repetă filtrarea până se obține filtratul clar. Se spală filtrul cu HCl diluat pînă la eliminarea ionului fosforic. Filtrul cu suspensia este trecut într-un creuzet, calcinat și cântărit. Această

cântărire se notează cu „A" și reprezintă bioxidul de siliciu și bazele insolubile minus silicații care au fost solubilizați cu acid pirofosforic. În creuzet se adaugă o picătură de H_2SO_4 conc. și 2—3 ml acid fluorhidric. Se amestecă ușor apoi se lasă 15 minute în repaus. Se evaporă pe baia de nisip la sec și apoi se calcinează din nou în cuptor la temperatura de 950°C timp de 25 minute. Se scoate din cuptor și se răcește în exsicator și apoi se cîntărește din nou (B).

Calcul: $\text{mg } SiO_2/m^3 = \frac{(A - B)G}{g}$

A = greutatea reziduului după tratarea cu acid pirofosforic, în mg
B = greutatea reziduului după tratarea cu HF și H_2SO_4 în mg
g = greutatea probei de pulberi luată în lucru în mg
G = greutatea totală a pulberii recoltată, exprimată în mg/m^3.

2.8.4. DETERMINAREA POLUANȚILOR CU ACȚIUNE ASFIXIANTĂ

Din această grupă de substanțe, oxidul de carbon reprezintă poluantul cel mai răspândit. Prin blocarea capacității de transport a oxigenului de către hemoglobină datorită formării carboxihemoglobinei este un toxic foarte puternic. Lipsit de miros și culoare nu poate fi sesizat senzorial, spre deosebire de hidrogenul sulfurat al cărui prag olfactiv se găsește sub nivelul pragului toxic.

2.8.4.1. DETERMINAREA OXIDULUI DIN AER

Generalități: oxidul de carbon rezultă din combustia substanțelor organice în prezența unei cantități insuficiente de oxigen. Sursele principale de emisie a oxidului de carbon în aerul atmosferic sunt transporturile, încălzitul și diverse procese industriale.

Oxidul de carbon este un gaz cu proprietăți reducătoare, foarte puțin solubil în apă și puțin mai ușor decât aerul.

Acțiunea asupra organismului constă în marea afinitate pe care o are față de hemoglobină, astfel hemoglobina are o afinitate de 200 ori mai mare pentru oxid de carbon decât pentru oxigen, formând carboxihemoglobina. De asemenea reacționează și asupra enzimelor cu structură feroporfirinică (citocromii).

Principiul metodei: Oxidul de carbon are proprietatea de a reduce clorura paladoasă la paladiu metalic, iar acesta la rândul său acționează ca reducător asupra acidului fosfo-wolframo-molibdenic care virează de la galben-verde până la albastru în funcție de concentrația oxidului de carbon:

$$PdCl_2 + CO \rightarrow PdCOCl_2$$

$$PdCOCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + Pd + 2HCl$$

Interferențe: reacția este interferată și de alți reducători care pot fi eliminați prin amplasarea unui vas cu amestec de arsenit de sodiu 2 g, arseniat de sodiu 2 g, hidroxid de sodiu 20 g și apă bidistilată 150 ml, înaintea vasului de recoltare.

Reactivi și materiale necesare: — clorura paladoasă 0,1% : 0,1 g clorură paladoasă se dizolvă în cca 30 ml soluție de HCl 2%, la cald, apoi se completează până la 100 ml cu apă bidistilată,

— acidul fosfo-wolframo-molibdenic preparat după metoda Folin-Ciocâlteu: 10 g wolframat de sodiu cristalizat, 2,5 g molibdat de sodiu, un amestec de 5 ml acid fosforic 35% (d = 1,71), 10 ml HCl conc. (d=1,19) și 70 ml apă bidistilată se introduc într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent ascendent. Amestecul se fierbe la reflux timp de 10 ore după care se adaugă 15 g sulfat de litiu, 5 ml apă bidistilată, 2—3 picături de brom și se continuă fierberea fără refrigerent până la îndepărtarea excesului de brom.

După răcire se trece cantitativ într-un balon cotat de 200 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Reactivul trebuie să aibă culoarea galbenă-aurie. Dacă după un timp reactivul capătă culoarea galben-verzuie se vor adăuga 2 picături de brom și se fierbe până la îndepărtarea excesului de brom. După răcire se completează volumul cu apă bidistilată până la cantitatea pe care a avut-o înainte de fierbere;

— soluția etalon stoc pentru oxid de carbon: se prepară un etalon artificial din 0,84 g sulfat feroamoniacal [$SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4/2 \cdot 6\,H_2O$ sare Mohr, care se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată acidulată cu 5 picături de acid sulfuric concentrat, într-un balon cotat de 100 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 300 μg CO;

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 10 ori cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 30 μg CO.

— vase de recoltare, de 1—5 litri capacitate.

Recoltarea probelor de aer: aerul se recoltează în vase de sticlă care au volumul cunoscut și se închid ermetic cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă ce se termină la partea exterioară cu un robinet și o pâlnie mică. Recipientul este umplut cu apă distilată și la locul de recoltare se golește prin scoaterea dopului. După golirea completă se astupă imediat și se introduc în pâlniuță 1,5 ml clorură paladoasă și 0,5 ml reactiv Folin-Ciocâlteu. Se așază vasul de recoltare sub un jet de apă rece pentru a se contracta volumul de aer din interior și a permite intrarea reactivilor. Se deschide robinetul și se dă drumul încet reactivilor fără a se scurge complet. Se adaugă în pâlnie 5 ml apă bidistilată care de asemenea se introduce cu grijă în vas.

Modul de lucru: vasul de recoltare care conține reactivii se agită în așa fel ca întreaga cantitate de aer să fie pusă în contact cu reactivii. Se lasă apoi în repaus 12 ore, la întuneric agitând din când în când vasul. Se trece conținutul din vas cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml și se introduce într-o baie de apă la 80° timp de 30'. După răcire se comple-

tează volumul până la 10 ml cu apă bidistilată şi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 680 nm în cuva de 1 cm faţă de o probă martor preparată din 8 ml apă bidistilată, 1,5 ml clorură paladoasă şi 0,5 ml reactiv Folin-Ciocâlteu. Valoarea extincţiei se raportează la curba de etalonare întocmită după schema de mai jos:

Conc. CO/probă	*µg*	*0*	*1,5*	*3,0*	*6,0*	*15*	*30*	*45*	*60*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
Apă bidistilată	ml	5	4,95	4,9	4,8	4,5	4,0	3,5	3,0
Sol. clorură poladoasă	ml	câte 1,5 ml							
Reactiv Folin-Ciocâlteu	ml	câte 0,5 ml							
Apă bidistilată	ml	câte 3 ml							

Se agită după fiecare adăugare de reactiv şi se lasă în repaus o oră. Se introduc tuburile într-o baie la 80°C timp de 30'. După răcire se completează volumul la 10 ml cu apă bidistilată. Se citeşte extincţia fiecărei concentraţii din scară în aceleaşi condiţii ca şi proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg CO/m³ aer $= \frac{C}{V}$

C = concentraţia în µg CO din proba recoltată

C = volumul de aer recoltat, în litri.

Obs.: pentru recoltare se pot folosi şi tonometre cu volum bine cunoscut,

— dacă nu se elimină substanţele interferente (H_2S, SO_2 etc.) rezultatul se poate da în mg substanţe reducătoare din aer exprimate în CO.

Sensibilitatea şi specificitatea metodei — fapt valabil în măsură mai mare sau mai mică pentru toate metodele chimice existente — este mult inferioară metodei fizice de dozare, bazată pe absorbţia radiaţiei infraroşii.

2.8.4.2. DETERMINAREA HIDROGENULUI SULFURAT ŞI A SULFURILOR DIN AER

Generalităţi: H_2S provine în aerul atmosferic din fermentarea anaerobă a substanţelor organice cu conţinut de sulf şi din diferitele industrii (chimică, farmaceutică, textilă, pielărie etc.). Este un gaz cu miros caracteristic având un caracter reducător. Mirosul dezagreabil este produs la concentraţia mult mai mică decât doza toxică.

Principiul metodei: H_2S şi sulfurile reacţionează cu paradimetilfenilendiamina, în mediul acid şi în prezenţa ionilor ferici şi formează clorura de tetrametil-diaminodifeniltiaziniu (albastru de metilen) a cărei intensitate este proporţională cu concentraţia H_2S.

Interferențe: reacția este interferată de SO_2 care se îndepărtează montând înaintea vasului de recoltare un vas ce conține acetat de sodiu 1% și de mercaptani care se elimină amplasând înaintea vasului de recoltare un vas ce conține o soluție de acetat mercuric 2%.

Reactivi: — soluția absorbantă: acetat de zinc 1% sau acetat de cadmiu 2% în soluție acetică 5%;

— soluție de parafenilendiamin și clorură ferică se prepară din amestecarea celor două soluții preparate separat:

a) 0,5 g parafenilendiamin se dizolvă în 150 ml HCl conc. (d = 1,19);

b) 0,5 g clorură ferică ($FeCl_3 . 6H_2O$) se dizolvă în 50 ml apă bidistilată.

În lipsă de parafenilendiamin, aceasta se poate prepara în laborator astfel: într-un flacon Erlenmayer de 50 ml se introduc 10 ml soluție de metiloranj 0,5%, 10 ml HCl conc. (d = 1,19) și 3—5 granule de zinc. Hidrogenul care se degajă reduce și decolorează metiloranjul. După decolorare se filtrează prin vată. În soluția incoloră și transparentă se adaugă 28 ml HCl conc. și 5,3 ml sol. de clorură ferică 10%. Soluția capătă o culoare galbenă. Se păstrează la rece și în sticlă brună cel mult o lună;

— soluția etalon stoc pentru H_2S: 0,5 g sulfură de sodiu ($Na_2S . 9H_2O$) se dizolvă în câțiva ml de apă fiartă și răcită într-un balon cotat de 1 000 ml. Se completează la semn cu apă bidistilată. Titrul soluției se determină astfel: într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat se introduc 20 ml soluție de sulfură de sodiu, 20 ml soluție de iod 0,01 N și 1 ml HCl 1 N. Vasul se lasă în întuneric acoperit 10' apoi se titrează excesul de iod rămas neconsumat cu tiosulfat de sodiu 0,01 N în prezența amidonului ca indicator.

$$\text{mg } H_2S/\text{ml} = \frac{V_f - V_1 f_1}{V_2} . 0,17$$

V = cantitatea de soluție de iod 0,01 N introdusă în balon (20 ml)
f = factorul soluției de iod
V_1 = cantitatea de tiosulfat 0,01 N folosiți la titrare
f_1 = factorul soluției de tiosulfat
V_2 = cantitatea de soluție de sulfură de sodiu luată în lucru
0,17 = echivalentul în mg H_2S a unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 N

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată pentru a obține 2 μg H_2S/ml.

Verificarea titrului soluției stoc de sulfură de sodiu se face cu puțin timp înainte de prepararea soluției de lucru.

Recoltarea probelor: aerul se aspiră prin două absorbitoare legate în serie conținând fiecare câte 10 ml soluție absorbantă. Debitul de aspirație este de 0,3—0,5 litri/minut. În timpul recoltării vasele vor fi ferite de lumină.

Modul de lucru: conținutul din ambele absorbitoare se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 20 ml și se completează cu apă bidistilată

până la semn. Se iau 10 ml din probă și se adaugă 1 ml de amestec de parafenilendiamin și clorură ferică. După 30' se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 668 nm în cuva de 1 cm în compensație față de o probă martor (10 ml soluție absorbantă și 1 ml reactiv).

Valoarea existenței probei se interpolează pe curba de etalonare întocmită după următoarea schemă:

Conc în H_2S/probă	µg	*0*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Soluția absorbantă	ml	10	9,5	9	8,5	8	7,5
Reactivul amestecat	ml	câte 1 ml					

După 30' se citesc extincțiile la spectrofotometru în aceleași condiții ca și proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg $H_2S/m^3 = \frac{C \times 2}{V}$

C = concentrația în µg H_2S în jumătate din proba de aer recoltată
V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.5. DETERMINAREA POLUANȚILOR CU ACȚIUNE SISTEMICĂ

Această categorie de poluanți are ca sursă principală diferite procese industriale, pentru plumb adăugându-se și poluarea produsă de gazele de eșapament provenite de la motoare cu ardere internă cu aprindere prin scânteie.

Pătrunși în organism afectează anumite organe sau țesuturi, determinând îmbolnăviri specifice.

Fără a fi foarte răspândiți — cu excepția plumbului — se caracterizează printr-o toxicitate ridicată.

2.8.5.1. DETERMINAREA PLUMBULUI DIN AER

Generalități: plumbul se găsește în aerul atmosferic din apropierea industriei de extragere și prelucrare a plumbului, fabricilor de H_2SO_4 etc. Gazele de eșapament de la autovehicule elimină cca 17% din emisia totală de plumb. Plumbul se găsește în aer în cea mai mare parte sub formă de suspensii solide și un procent mai mic sub formă de compuși gazoși.

Plumbul face parte din categoria substanțelor toxice care au tendința de a se acumula în organism. În concentrație mai mică intervine în metabolismul hemului afectând sinteza acestuia. În concentrație mai mare și/sau prelungită, afectează sistemul nervos, tractul gastro-intestinal, aparatul circulator și rinichiul.

Principiul metodei: plumbul are proprietatea de a reacţiona cu difeniltiocarbazona (ditizona), în mediul alcalin cu care formează un complex colorat în roşu, ditizonatul de plumb, colorimetrabil.

Interferenţe: ditizona formează complexe colorate cu majoritatea metalelor grele. Pentru eliminarea interferenţelor se foloseşte un tampon de citrat cu cianură de potasiu şi sulfit de sodiu.

Reactivi: — acid azotic (d = 1,40)

— acid azotic 1% şi 4%

— cloroform

— ditizona 0,01% şi 0,05% în cloroform

— soluţia tampon de citrat: 100 g acid citric se introduc într-un balon cotat de 250 ml peste care se adaugă 60 ml apă bidistilată. Se alcalinizează cu amoniac concentrat (adăugându-se în porţiuni mici şi sub jet de apă rece) până ce soluţia se colorează în roşu în prezenţa unei picături de roşu de fenol (pH = 6,8). Se adaugă apoi 2,5 g sulfit de sodiu anhidru sau 5 g sulfit de sodiu cristalizat ($SO_3Na_2 . 7H_2O$), 5 g cianură de potasiu şi se completează cu apă bidistilată până la 250 ml. Soluţia se trece într-o pâlnie de separare pentru deplumbare. Se tratează cu porţiuni mici de ditizonă 0,05% până ce stratul de ditizonă rămâne verde. Se spală apoi soluţia cu cloroform până la îndepărtarea completă a urmelor de ditizonă apoi se filtrează. Se introduce soluţia de citrat într-o sticlă brună peste care se adaugă 500 ml amoniac concentrat. Se păstrează la rece;

— soluţia de spălare: într-un balon cotat de 1 000 ml se introduc 990 ml apă bidistilată, 0,1 g cianură de potasiu şi 10 ml amoniac concentrat;

— soluţia etalon stoc pentru plumb 0,1596 g azotat de plumb se dizolvă în câţiva ml de acid azotic 1% apoi se completează volumul până la 1 000 ml cu acid azotic 1%.

1 ml din această soluţie conţine 0,1 mg Pb;

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc care se diluează cu apă bidistilată de 100 ori.

1 ml din soluţia de lucru conţine 1 μg Pb.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un filtru cu porozitate fină (filtru de membrană) fixat la un portfiltru, cu un debit de 15—20 litri/minut.

Recoltarea se mai poate face aspirând aerul de analizat printr-un impinger care conţine 50 ml acid azotic 4% când vrem să determinăm atât plumbul anorganic cât şi cel legat organic.

Modul de lucru: filtrul pe care s-a reţinut pulberea de Pb se introduce într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 15 ml acid azotic 4% încălzit la 60—70°C. Se agită cu o baghetă de sticlă, apoi se decantează lichidul într-un balon cotat de 50 ml. Se fac 2—3 extracţii cu câte 5 ml acid azotic 4% fierbinte şi se completează volumul până la 50 ml cu apă bidistilată.

Extrasul obţinut mai sus sau conţinutul din impinger se trece cantitativ într-o pâlnie de separare în care se află 15 ml soluţie tampon. Se adaugă

2 ml ditizonă 0,01% și se agită energic 30". Stratul cloroformic se colorează în roșu prin formarea ditizonatului de plumb. Se adaugă apoi porțiuni de câte 1 ml ditizonă, agitându-se câte 30" după fiecare adăugare până ce stratul de cloroform are o coloratie violacee iar soluția apoasă se colorează în galben, ceea ce înseamnă că există un exces de ditizonă. Se adaugă apoi cloroform pentru completarea stratului cloroformic până la 10 ml. Se agită bine, apoi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Faza cloroformică se separă în altă pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 20 ml apă de spălare, pentru îndepărtarea excesului de ditizonă. Se agită cea de a doua pâlnie timp de 15", apoi se lasă în repaus să se separe cele două faze. Ditizonatul de plumb este separat cu grijă în cea de a treia pâlnie de separare în care se află încă 20 ml apă de spălare. Stratul cloroformic este apoi filtrat direct în cuva de 1 cm de la spectrofotometru și se citește extincția la lungimea de undă de 500 nm față d o probă martor prelucrată în aceleași condiții ca și proba fără a se aspira aer prin ea. Valoarea extincției obținută se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Conc. Pb/probă	*μg*	*0*	*1*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Sol. etalon de lucru	ml	0	1	5	10	15	20	25
Apă bidistilată	ml	50	49	45	40	35	30	25

Fiecare concentrație din scară se prelucrează în aceleași condiții ca și proba recoltată în impinger. Se trasează curba de etalonare.

Probele recoltate prin filtrare sunt raportate la scara de etalonare întocmită astfel: în 7 pahare Berzelius se introduce câte un filtru asemănător cu cel care s-a folosit la recoltare și se adaugă soluția etalon de lucru și apa bidistilată în concentrațiile arătate în schema de mai sus. În continuare etaloanele sunt prelucrate în aceleași condiții ca și probele de aer. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg Pb/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg Pb din probă.
V = volumul de aer aspirat, în litri.

Obs.: sticlăria folosită pentru determinarea plumbului trebuie demetalizată clătindu-se cu o soluție de acid azotic 4% și apoi cu apă bidistilată.

2.8.5.2. DETERMINAREA FLUORULUI DIN AER

Generalități: fluorul este eliminat în aerul atmosferic de către fabricile de îngrășăminte de fosfați și superfosfați, de fabricile de aluminiu și de alte industrii, care folosesc minereuri ce conțin fluor. Intoxicația cu fluor poartă numele de fluoroză, și se caracterizează în primul rând prin leziuni osoase și tulburări enzimatice grave.

Poate provoca îmbolnăviri animalelor — în special ovine şi bovine — şi alterări ale vegetaţiei. Se găseşte în aer sub formă de vapori de HF sau suspensii solide formate din fluoruri.

2 8 5.2 1. METODA I

Principiul metodei: ionul de fluor decolorează lacul format între sare de zirconiu şi eriocromcianină R proporţional cu concentraţia sa.

Reactivi: — soluţie absorbantă de NaOH 0,01

— oxiclorura de zirconiu: 0,1325 g $ZnOCl_2$ se dizolvă în cca. 25 ml apă bidistilată într-un balon cotat de 500 ml. Se adaugă apoi 350 ml HCl conc. (d = 1,19) şi se completează la semn cu apă bidistilată.

— eriocromcianin R: 0,90 g eriocromcianin R se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 500 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

— reactiv zirconiu — eriocromcianin R: se amestecă volume egale de zirconiu şi eriocromcianin R în momentul întrebuinţării,

— soluţia de referinţă: în cca 80 ml apă bidistilată se adaugă 10 ml soluţie de eriocromcianină R, 6 ml HCl conc. (d = 1,19) şi se completează la 100 ml cu apă bidistilată. Soluţia de referinţă se foloseşte ca martor la citirea probelor la spectrofotometru.

— NaOH 0,2 N soluţie alcoolică: 0,8 g NaOH se dizolvă în cca 2 ml apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

— acid percloric 70% (d = 1,67).

— soluţie etalon stoc de fluor: 2,2105 g Na F se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml apoi se completează la semn cu apa bidistilată.

1 ml din această soluţie conţine 1 mg F

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 100 ori

1 ml din această soluţie conţine 10 μg fluor.

Recoltarea probelor de aer: pentru compuşii de fluor în starea gazoasă sau solubili, recoltarea se face aspirând aerul de analizat în 2 vase de absorbţie conţinând fiecare câte 15 ml soluţie absorbantă. Compuşii de fluor sub formă de aerosoli sunt reţinuţi pe filtru de membrană pe un suport special sau hârtie de filtru cu banda albastră. Debitul de aspiraţie este de 1—2 litri/minut, în cazul recoltării în soluţie absorbantă şi de 15—20 litri/minut în cazul folosirii filtrelor.

Modul de lucru: conţinutul fiecărui vas de absorbţie se trece cantitativ în câte un balon cotat de 25 ml. Se adaugă în fiecare balon câte 5 ml reactiv zirconiu-eriocromcianin R, apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Se lasă o oră în repaus şi se măsoară extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 536 nm, în cuva de 1 cm în compensaţie cu soluţia de referinţă. Valoarea extincţiei se raportează la curba de etalonare.

În cazul recoltării pe hârtie de filtru prelucrarea probelor se face în felul următor: fluorul este separat din combinații, prin microdifuzie sub formă de acid fluorhidric și fixat pe pelicula de NaOH ca fluorură de sodiu.

Microdifuzia se realizează în cutii de polistiren cu diametrul de cca 7 cm și înălțimea de 2,5 cm care sunt prevăzute la partea laterală cu un orificiu cu diametrul de 3—4 mm. În capacul cutiei se introduce 1 ml soluție alcoolică de NaOH 0,2 N și se evaporă în etuvă la 60°.

Filtrul cu pulberea recoltată se trece în cutia de polistirenă care se închide cu capacul pe care s-a realizat pelicula de NaOH în așa fel ca orificiile laterale să se suprapună. Prin orificiul lateral se introduc 2 ml acid percloric și apoi capacul cutiei se rotește ca orificiul să se închidă. Se asigură etanșeitatea cutiei aplicând în jurul capacului o bandă de leucoplast. Cutia se introduce în etuvă la temperatura de 58—60° C timp de 20 ore pentru realizarea separării fluorului.

După trecerea timpului indicat se deschide cutia iar în capacul cutiei se introduc 2—3 ml apă bidistilată și se trec într-un balon cotat de 25 ml. Se mai spală capacul de 3—4 ori cu porțiuni mici de apă care sunt unite în balonul cotat. Se adaugă 5 ml reactiv zirconiu-eriocromcianin R și apoi se completează la semn cu apă bidistilată. După o oră se citește extincția la spectrofotometru în aceleași condiții ca mai sus.

Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Conc. în fluor/probă	μg	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Sol. etalon de lucru	ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Sol. absorbantă	ml	15	14,5	14	13,5	13	12,5
R. zirconiu-eriocromcianin R	ml	câte 5 ml					
Apă bidistilată	ml	câte 5 ml					

După o oră se măsoară extincția pentru fiecare concentrație din scară în aceleași condiții ca și pentru probă. Se trasează curba de etalonare pentru proba recoltată în absorbitor.

Calcul: $\text{mg F/m}^3 \text{ aer} = \frac{C_1 + C_2}{V}$

C_1 = concentrația în μg fluor din primul vas de absorbție
C_2 = concentrația în μg fluor în cel de al doilea vas de absorbție
V = volumul de aer recoltat în litri.

Obs.: în cazul microdifuziei, curba de etalonare se întocmește în felul următor: în 6 cutii de polistiren pregătite așa cum s-a arătat mai sus se introduce în fiecare câte o hârtie de filtru asemănătoare cu cea folosită pentru recoltare și apoi câte 0, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ml soluție etalon de lucru și se procedează în continuare așa cum s-a arătat la probele de aer recoltate pe filtru.

Cu valorile obținute se trasează o curbă de etalonare.

Calcul pentru probele recoltate pe filtru:

$$\text{mg F/m}^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

C = concentrația în μg fluor din proba de aer recoltată
V = volumul de aer recoltat în litri;

— fluorul sub formă de suspensie solidă se poate recolta și prin sedimentare și se determină astfel: se cântărește o alicotă din pulberea sedimentată și se introduce în cutia de polistiren pentru realizarea difuziei. Mai departe se procedează ca și pentru recoltarea prin aspirație.

Calcul: $F\% = \frac{C}{G \cdot 10}$

C = concentrația în μg F din proba luată în lucru
G = cantitatea de pulbere sedimentată luată în lucru, în mg

2 8.5.2.2. METODA II

Principiul metodei: ionii de fluor reacționează cu thoriu formând tetrafluorura de thoriu folosind ca indicator alizarin sulfonat de sodiu care ne arată sfârșitul reacției.

$$(NO_3)_4Th + NaF \rightarrow NO_3Na + ThF_4$$

Reactivi: soluție de NaOH 0,1 N
— soluție alcoolică de fenoiftaleină 0,1%
— soluție de alizarin-sulfonat de sodiu 0,128 g/l
— acid clorhidric 0,1 N
— soluție de azotat de thoriu: 1,306 g azotat de thoriu $(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$] se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată,
— soluția etalon de fluorură de sodiu: 0,2210 g fluorură de sodiu (NaF), uscată în prealabil la etuvă la 110° C timp de 2 ore, se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 100 μg F^-.

— soluție absorbantă — a) pentru recoltarea probelor
b) pentru prepararea curbei de etalonare

a) 310 ml apă bidistilată
30 ml NaOH 0,1 N
10 ml fenolftaleină 0,1%

b) 460 ml apă bidistilată
30 ml NaOH 0,1 N
10 ml fenolftaleină 0,1%.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră prin 3 impingere legate în serie conținând fiecare câte 35 ml soluție absorbantă, cu un debit de 0,5—1 litru/minut.

Modul de lucru: conținutul celor 3 impingere este trecut cantitativ în câte 3 flacoane Erlenmayer de 100 ml, completându-se volumul până la 50 ml. Fiecare conținut din flacoanele Erlenmayer se titrează cu HCl 0,1 N până la decolorare. Se adaugă 1 ml alizarin-sulfonat de sodiu și HCl 0,1 N cu picătura până la viraj galben-citrin adăugându-se 1 ml de HCl 0,1 N în exces. Se titrează cu azotat de thoriu până se obține virajul galben-portocaliu. După cantitatea de azotat de thoriu folosită la titrare, cu ajutorul unei scări de etalonare se obține concentrația în fluor din fiecare flacon Erlenmayer.

Scara de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Conc. în F/probă	*µg*	*0*	*25*	*50*	*75*	*100*	*150*	*200*
Sol. etalon	ml	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Sol. absorbantă	ml	50	47,75	49,5	49,25	49	48,5	48
	se neutralizează cu HCl 0,1 N							
Alizarin sulfonat de sodiu	ml	1	1	1	1	1	1	1
Soluție de HCl 0,1 N	cu picătura până la viraj galben							
Soluție de HCl 0,1 N	m	1	1	1	1	1	1	1
se titrează cu $(NO_3)_4$ Th până la portocaliu								
Sol. de azotat de thoriu folosită la titrare	ml	a	b	c	d	e	f	g

Se întocmește curba de etalonare trecând pe ordonată cantitatea de soluție de azotat de thoriu folosită la titrare pentru fiecare concentrație de fluor iar pe abscisă concentrația de fluor.

Calcul: mg F/m^3 aer $= \frac{C_1 + C_2 + C_3}{V}$

V = volumul de aer recoltat, în litri

C_1 = concentrația în µg fluor din primul flacon Erlenmayer

C_2 = concentrația în µg fluor din al doilea flacon Erlenmayer

C_3 = concentrația în µg fluor din al treilea flacon Erlenmayer.

2.8.5.3. DETERMINAREA MANGANULUI DIN AER

Generalități: manganul se găsește în atmosferă în cantitate mică rezultând din diferitele procese industriale (în special industria siderurgică). Inhalat crește susceptibilitatea la pneumonia bacteriană. La expuneri mai îndelungată și/sau la concentrații ridicate, acționează asupra sistemului nervos producând intoxicații cu simptome asemănătoare sindromului pseudo-parkinsonian.

Principiul metodei: compușii manganici și manganoși sunt oxidați în mediul acid și în prezența ionilor de argint drept catalizatori, la permanganat.

Reactivi: — acid azotic conc. (d = 1,40)
— acid sulfuric conc. (d = 1,84)
— soluție de acid sulfuric diluat 5% în volume
— soluție de acid fosforic 10%
— soluție de persulfat de amoniu 10% proaspăt preparat
— soluție de azotat de argint 0,5%
— bisulfit de sodiu
— soluție etalon stoc pentru mangan: 0,2877 g permanganat de potasiu se dizolvă în cca 60 ml acid sulfuric 5%. Se adaugă 0,5 g bisulfit de sodiu ($NaHSO_3$) și se fierbe cu atenție până la dispariția completă a mirosului de SO_2. După răcire soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.
1 ml din această soluție conține 1 mg Mn

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 ori cu acid sulfuric 5%
1 ml din această soluție conține 20 μg Mn

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat se aspiră printr-un filtru cu porozitate foarte fină (filtru de membrană) montat la un portfiltru. Debitul de aspirație este de 10—15 litri/minut pentru probele de 24 ore și de 30 litri/minut pentru cele momentane.

Modul de lucru: filtrul pe care s-a recoltat proba este introdus într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 conc., 5 ml HNO_3 conc., se acoperă cu o sticlă de ceas și se încălzește la fierbere pe baia de nisip până la apariția vaporilor de SO_3. Dacă reziduul nu este complet decolorat se mai adaugă 5 ml HNO_3 conc. și se continuă mineralizarea. Reziduul perfect alb se trece cantitativ cu acid sulfuric 5% într-o eprubetă gradată și se completează volumul până la 5 ml cu soluția de H_2SO_4 5%.

Se adaugă apoi 2 ml soluție de azotat de argint, 1 ml acid fosforic 10%, 2,5 ml persulfat de amoniu și se completează volumul până la 10 ml cu apă bidistilată.

Eprubeta se introduce într-o baie de apă și se încălzește 5' la 80° C. Se răcește imediat sub jet de apă și apoi se măsoară extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 525 nm în cuva de 1 cm față de o probă martor obținută prin mineralizarea unui filtru prin care nu s-a recoltat aer și prelucrat în aceleași condiții ca și proba. Valoarea extincției obținută se interpolează pe scara de etalonare.

Pulberea de mangan din aer se poate recolta și prin sedimentare și pentru determinarea manganului se procedează astfel: se cântărește o alicotă din pulberea sedimentată și se trece într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 conc., 5 ml HNO_3 conc., se acoperă cu o sticlă de ceas și se încălzește pe baia de nisip până la apariția vapori-

lor albi de SO_3. Reziduul complet alb se trece cantitativ cu acid sulfurie 5% într-o eprubetă gradată şi se completează volumul până la 5 ml cu H_2SO_4 5%. În continuare se procedează la fel ca şi pentru proba recoltată prin filtrare.

Scara de etalonare se întocmeşte după schema de mai jos:

Concentraţia în Mn/probă	*µg*	*0*	*20*	*40*	*60*	*80*	*100*
Soluţia etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Soluţia de H_2SO_4 5%	ml	5	4	3	2	1	0
Soluţia de NO_3Ag	ml	câte 0,2 ml					
Sol. acid fosforic	ml	câte 1 ml					
Sol. persulfat de amoniu	ml	câte 2,5 ml					
Apă bidistilată	ml	câte 1,3 ml					

Cu fiecare din concentraţiile din scară se procedează în aceleaşi condiţii, în continuare, ca şi pentru probă. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează o curbă de etalonare.

Calcul pentru probele recoltate prin aspiraţie:

$$\text{mg Mn/m}^3 \text{ aer} = \frac{C}{V}$$

C = concentraţia în µg Mn din proba de aer aspirat
V = volumul de aer aspirat în litri.

Calcul — pentru probele recoltate prin sedimentare:

$$\text{Mn\%} = \frac{C}{G \cdot 10}$$

C = concentraţia în µg Mn din cantitatea de pulberi luată în lucru
G = cantitatea de pulberi luată în lucru, în mg

2.8.5.4. DETERMINAREA MERCURULUI DIN AER

Generalităţi: mercurul se găseşte în aer sub formă de vapori şi mai rar ca pulberi şi aerosoli şi rezultă îndeosebi din procese industriale. Ca mercur anorganic are acţiune toxică în special asupra rinichiului, ficatului şi sistemului nervos central.

Principiul metodei: mercurul formează cu difeniltiocarbazona un complex colorat la pH = 1,5 — 2,0.

Reactivi: — E.D.T.A.-Na_2, soluţie 0,1 N: 2 g etilendiamintetraacetat de sodiu se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată.

— acid sulfuric conc. d = 1,84

— acid sulfuric diluat 1 : 1

— permanganat de potasiu, soluție saturată (filtrată prin Gooch G_3) — soluție absorbantă.

— galben de metanil, soluție 0,1%

— roșu de fenol, soluție 0,1%

— ditizonă, soluție stoc 0,1% în cloroform

— ditizonă soluție de lucru se prepară din soluția stoc care se diluează de 20 ori cu toluen;

— soluție de hidroxilamină 10% : 50 g hidroxilamină hidroclorică se dizolvă în cca 400 ml apă bidistilată. Se adaugă o picătură de roșu de fenol și se ajustează pH-ul la 6,8 cu amoniac (virajul roz). Soluția se demetalizează cu ditizonă într-o pâlnie de separare până ce culoarea ditizonei rămâne neschimbată. Se spală apoi de 2—3 ori cu cloroform și apoi se trece într-un balon cotat de 500 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluția de spălare: 980 ml NaOH 0,2 N se amestecă cu 20 ml hidroxilamină. Soluția de Na OH nu trebuie să fie carbonatată, fapt pentru care se procedează astfel: 110 mg NaOH se dizolvă în 100 ml apă bidistilată și se lasă să se depună carbonatul. Din supernatant se iau 17 ml și se diluează cu 800 ml apă bidistilată. Se face factorul față de HCl 0,2 N și se ajustează ca să se obțină o soluție de NaOH 0,2 N.

— toluen pur

— soluția etalon stoc pentru mercur: 0,1334 g clorură mercurică ($HgCl_2$) se dizolvă în câțiva ml de acid azotic 1 : 50 apoi se completează volumul până la 1000 ml cu acid azotic diluat.

1 ml din această soluție conține 0,1 mg Hg

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 ori cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 2 μg Hg.

— amoniac conc.

Recoltarea probelor de aer: aerul se aspiră printr-un absorbitor care conține 8 ml permanganat de potasiu, soluție saturată și 2 ml H_2SO_4 soluție 1 : 1. Debitul de aspirație este de 2—3 litri/minut.

Modul de lucru: excesul de permanganat din vasul de recoltare se reduce cu hidroxilamina prin adăugare picătură cu picătură până la decolorare completă, adăugându-se un exces de 5 ml hidroxilamină. Se trece conținutul din absorbitor cantitativ, într-un flacon Erlenmayer, se adaugă 2 picături de galben de netanil, apoi se introduce amoniac în porțiuni mici până la viraj galben. Se adaugă SO_4H_4 diluat 1 : 1 cu picătura până la apariția culorii roșie-portocalie (pH = 1,2 — 2,0). Se lasă în repaus minimum 2 ore, acoperită. Se trece proba cantitativ într-o pâlnie de separare, se adaugă E.D.T.A.-Na_2 și se agită. Se introduc 2 ml ditizonă soluție de lucru și se agită din nou 30". Dacă stratul toluenic este galben se mai adaugă încă 2 ml de ditizonă și se agită 30". Adăugarea de ditizonă se repetă până ce stratul toluenic are culoarea verde.

Se adaugă toluen până se completează stratul toluenic la 10 ml. Se îndepărtează faza apoasă și se spală extractul toluenic cu 10 ml de apă bidis-

tilată. Se adaugă 20 ml soluție de spălare și se agită 15". Se îndepărtează soluția de spălare și se repetă operația de spălare încă o dată. Stratul toluenic se filtrează printr-un filtru uscat direct în cuva de 1 cm de la spectrofotometru. Se măsoară extincția la lungimea de undă de 490 nm față de o probă martor pregătită la fel ca și proba, dar prin care nu s-a aspirat aer.

Valoarea extincției se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema următoare:

Concentrația Hg/probă	µg	*0*	*4*	*8*	*12*	*16*
Sol. etalon de lucru	ml	0	2	4	6	8
Soluția absorbantă	ml	8	6	4	2	0
Sol. H_2SO_4 dil. 1 : 1	ml	2	2	2	2	2
Sol. hidroxilamina	pic.	până la decolorare și un exces de 5 ml				

În continuare se procedează ca și pentru probă lucrându-se în aceleași condiții. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg Hg/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg Hg din proba de aer
V = volumul de aer, recoltat în litri.

2.8.6. DETERMINAREA POLUANȚILOR CU ACȚIUNE CANCERIGENĂ

Din numărul relativ ridicat de poluanți cert sau potențial cancerigeni, substanța organică cea mai ubicuitară este benzo(a) pirenul(3,4 benzpirenul) provenit îndeosebi din procese de combustie.

Arsenul este destul de răspândit în natură, forma sa pentavalentă care se găsește în straturile superioare ale solului fiind mult mai puțin toxică, decât cea trivalentă, formă sub care îl găsim în eliminările industriale.

Este un toxic cumulativ cu acțiune la nivel celular prin blocarea grupărilor SH ale enzimelor, putând provoca intoxicații acute și cronice. Este considerat și ca agent cancerigen, fiind incriminat în etiologia cancerului pulmonar și cutanat.

2.8.6.1. DETERMINAREA HIDROCARBURILOR POLICICLICE DIN AER

Generalități: hidrocarburile policiclice se formează în urma oricăror combustii și sunt absorbite pe suprafața particulelor solide. Hidrocarburile policiclice se găsesc în aerul atmosferic în concentrație destul de scăzută. Nocivitatea constă în efectul cancerigen al unora dintre aceste substanțe.

Principiul metodei: hidrocarburile policiclice sunt extrase cu un solvent potrivit, folosind tehnica cromatografici pe strat subțire și identificate la o lampă de ultraviolete.

Reactivi: — amestec de benzen și eter de petrol în proporție de 1 : 1

— benzen și ciclohexan în proporție de 1 : 4 (agent de migrare);

— prepararea plăcilor: se folosesc plăci de sticlă de dimensiunea 20/20 cm. Faza staționară se prepară din oxid de aluminiu pentru cromatografie, silicagel și sulfat de calciu și amidon ca lianți. Silicagelul și oxidul de aluminiu se mojarează bine, apoi se adaugă apă și lianții până se obține o pastă de consistența unei smântâni groase. Pasta astfel obținută se introduce în camera de aplicare și se repartizează pe plăcile de sticlă montate pe un suport.

După întinderea stratului, plăcile se lasă în aceeași poziție până se usucă. Se activează apoi la etuvă la 110° timp de 10' când pot fi folosite.

Recoltarea probelor de aer: aerul se aspiră printr-un filtru cu porozitate foarte fină (filtru de membrană) fixat la un suport. Volumul de aer aspirat este de ordinul miilor de metri cubi.

Modul de lucru: filtrul, după recoltare, se introduce în cartușul unui aparat Soxhlet și se extrage cu amestec de benzen și eter de petrol timp de 2 ore. Proba se evaporă sub vacuum până la un volum de 3—5 ml.

Proba se spotează cu o micropipetă pe placa cromatografică la o distanță de 2 cm de marginea plăcii pe o linie dreaptă imaginară. Odată cu proba se spotează și etaloanele.

Migrarea se face într-un tanc cromatografic, închis ermetic în care s-a introdus solventul de migrare (benzen și ciclohexan). Se lasă să migreze 3/4 din placă (timp de aprox. 1 oră). Plăcile se scot, se usucă și se citesc la o lampă de ultraviolete și se pot identifica astfel:

— 3,4 benzpirenul are o fluorescență albastră închis spre violet

— antracenul — albastru verzui

— fenantrinul — violet

— fluorenul — roșu

— pirenul — verzui.

Pentru determinarea cantitativă a 3,4 benzpirenul se raclează pata de 3,4 benzpiren de pe placă, se solubilizează într-o cantitate exactă de benzen și după decantare se citește la spectrofotometru la lungimea de undă de 370 nm în cuva de 1 cm.

Se spotează etaloane de 3,4 benzpiren pe placa cromatografică, odată cu proba și se procedează la fel ca și proba. Cu valoarea extincțiilor obținute pentru etaloane se trasează curba de etalonare pe care se interpolează proba.

Calcul: μg 3,4 benzpiren/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg 3,4 benzpiren din proba de aer recoltată

V = volumul de aer recoltat în m^3.

2.8.6.2. DETERMINAREA ARSENULUI DIN AER

Generalități: arsenul este relativ răspândit în natură. Ca poluant atmosferic provine de la industria metalurgiei feroase și neferoase; s-a semnalat faptul că și arderea cărbunelui poate constitui o sursă de poluare a aerului cu arsen. Este o substanță cu toxicitate ridicată, dar zonele poluate sunt în general limitate.

2.8.6.2.1. METODA I

Principiul metodei: hidrogenul arseniat reacționează cu dietilditiocarbamatul de argint cu care formează un complex colorat în roșu colorimetrabil.

Reactivi: — dietilditiocarbamatul de argint 0,5% în piridină. Dietilditiocarbamatul de argint se poate prepara astfel: într-un pahar Berzelius de 500 ml se introduc 100 ml soluție de azotat de argint 0,1 N peste care se adaugă sub continuă agitare, în porțiuni mici 100 ml soluție de dietilditiocarbamat de sodiu 0,1 N (cca 2,25%). Se formează un precipitat galben de dietilditiocarbamat de argint care se separă prin filtrare la trompă într-o pâlnie Büchner. Precipitatul se spală cu apă bidistilată până ce apa de spălare nu mai dă reacția azotatului de argint. Precipitatul se usucă la temperatura camerei într-un exsicator vidat.

— piridină p.a.

— acid clorhidric 10% în volume.

— iodură de potasiu soluție 20% proaspăt preparată.

— clorură stanoasă 40% în acid sulfuric concentrat. Se prepară numai la nevoie.

— zinc granule, lipsit de arsen.

— soluție etalon stoc pentru arsen: 0,132 g anhidridă arsenioasă (As_2O_3) se dizolvă în câțiva ml de NaOH 0,1 N într-un balon cotat de 100 ml (dacă nu se dizolvă complet se încălzește pe baia de apă) și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 1 mg arsen.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 500 ori cu apă bidistilată

1 ml din această soluție conține 5 μg As.

— acetat de plumb 10% (vezi observații).

Recoltarea probelor de aer: aerul se aspiră printr-un filtru cu porozitate mică fixat într-un suport sau se barbotează în 2 absorbitoare legate în serie, conținând fiecare câte 10 ml soluție de HCl 10%. Debitul de aspirație este de 10—15 litri/minut în cazul folosirii filtrelor sau de 2 litri/minut în cazul utilizării absorbitoarelor.

Modul de lucru: filtrul pe care s-a recoltat arsenul se trece într-un pahar Berzelius de 50 ml peste care se adaugă 5 ml HCl 10%. Se scurge extractul acid din paharul Berzelius într-un balon cotat de 25 ml. Se mai fac încă 4 extracții cu acid care se unesc în același balon cotat. Se comple-

tează la semn cu HCl 10%. Probele astfel preparate sau conținutul din microabsorbitoare se introduc în generatorul aparatului pentru determinat arsenul (vezi determinarea arsenului din apă), se adaugă 2 ml IK 20%, 0,5 ml clorură stanoasă, iar în epurator se introduce un tampon de vată îmbibată cu acetat de plumb pentru îndepărtarea H_2S. În dispozitivul de reacție se introduc 5 ml soluție de dietilditiocarbamat de argint în piridină. Se lasă 15' în repaus apoi se adaugă 2 g zinc granule și se închide imediat aparatul.

Hidrogenul arseniat format în generatorul aparatului este prins în vasul de reacție unde se află dietilditiocarbamatul de argint și se formează dietilditiocarbamatul de arsen.

Degajarea de hidrogen arseniat durează 60'. Coloratia dietilditiocarbamatului de arsen formată se colorimetrează la spectrofotometru la lungimea de undă de 535 nm și cuva de 1 cm față de un martor preparat în aceleași condiții ca și proba, folosind 25 ml de HCl 10%.

Valoarea extincției probei obținută se raportează la curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos și se obține concentrația în μg arsen din proba de aer recoltată:

Concentrația în arsen a probei	μg	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*25*
Soluția etalon de lucru	ml	0	1	2	3	4	5
Soluția de HCl 10%	ml	25	24	23	22	21	20

Fiecare concentrație din scară se prelucrează în aceleași condiții ca și proba de aer. Cu valorile extincțiilor se trasează curba.

Calcul: mg As^{3+}/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în μg arsen din proba de aer recoltată

V = volumul de aer recoltat în litri.

Obs.: vata îmbibată cu acetat de plumb se prepară astfel: într-un balon cotat de 100 ml se introduc 10 g acetat de Pb, 50 ml apă bidistilată, câteva picături de acid acetic pentru a evita hidroliza, 20 ml glicerină și se completează până la semn cu apă bidistilată. Tampoanele de vată se îmbibă cu această soluție, se storc ușor, apoi se usucă în etuvă la 60° și se păstrează în borcane închise.

2.8.6.2.2. METODA II

Principiul metodei: hidrogenul arseniat reacționează cu clorura mercurică cu care formează o coloratie galben-galben-brun în funcție de concentrația arsenului:

$$As_2O_5 + 16H^+ \rightarrow 5AsH_3 + 5H_2O$$
$$AsH_3 + 3HgCl_2 \rightarrow 3HCl + As(HgCl)_3 \text{ galben}$$
$$AsH_3 + 2HgCl_2 \rightarrow 2HCl + AsH(HgCl)_2 \text{ brun}$$
$$2AsH_3 + 3HgCl_2 \rightarrow 6HCl + As_2Hg_3 \text{ negru}$$

Reactivi: — H_2SO_4 d = 1,84
— soluţii de H_2SO_4 10% în volume
— clorură stanoasă cristalizată
— acetat de Pb soluţie 10%
— soluţie de clorură mercurică ($HgCl_2$) 5% în alcool etilic
— soluţie de hidroxid de sodiu 10%
— apă oxigenată 30%
— soluţie de iodură de potasiu 5% proaspăt preparată
— parafină 5% în eter de petrol
— zinc granule
— soluţie etalon stoc pentru arsen (vezi determinarea arsenului din aer — Metoda I)
— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 1000 ori.

1 ml din această soluţie conţine 1 μg As

— vată îmbibată în acetat de Pb (vezi determinarea arsenului din aer, Metoda I)

— rondele de hârtie de filtru, cantitativă, îmbibată cu soluţie alcoolică de clorură mercurică: hârtia de filtru se introduce în soluţia de clorură mercurică şi apoi se usucă la temperatura camerei. Se taie apoi rondele de mărimea suprafeţei inelare a tubului aparatului de determinat arsen.

Recoltarea probelor de aer: (vezi determinarea aresnului din aer, Metoda I), se foloseşte în loc de HCl 10% soluţie de H_2SO_4 10%.

Modul de lucru: trecerea probei în balon cotat de 25 ml se face ca şi la Metoda I. Proba se trece cantitativ apoi în flaconul F al aparatului (fig. 15). Rondela îmbibată de clorură mercurică se fixează pe inelul rodat al tubului A peste care se aplică etanş tubul B care se fixează cu ajutorul dopului de cauciuc. O altă rondelă se amplasează la capătul exterior al tubului B fixată cu un inel de cauciuc. La partea inferioară a tubului A se introduce vata îmbibată cu acetat de plumb.

În flaconul F se adaugă 3 ml H_2SO_4, 0,2g clorură stanoasă şi 2 g granule de zinc şi se închide imediat aparatul. Se introduce aparatul în apă rece pentru a atenua degajarea de hidrogen arseniat. După 60' se scoate aparatul de dozat arsenul din apă, se agită bine şi apoi se încălzeşte 2'—3' pe baia de apă pentru a elimina ultimele urme de hidrogen arseniat. Se scoate rondela de hârtie dintre cele două discuri şi se tratează cu soluţie de IK până la dizolvarea completă a precipitatului roşu care se formează. Se aşază rondela într-o pâlnie mică şi se spală cu apă bidistilată. În prezenţa arsenului se formează o pată rotundă colorată

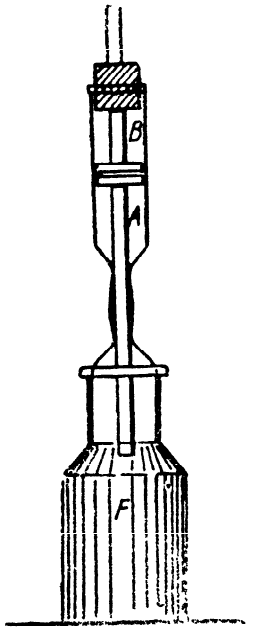


Fig. 15. — Dispozitiv pentru determinarea arsenului.

de la galben la galben brun în funcție de concentrația arsenului din probă. Se usucă la temperatura camerei și se introduce într-o soluție de parafină pentru a fixa culoarea.

Cea de a doua rondelă de la capătul exterior al tubului trebuie să rămână albă după ce a fost supusă aceluiași tratament ca și prima rondelă.

Dacă și pe această rondelă apare o pată colorată, se va repeta determinarea cu cantitate mai mică de probă.

Intensitatea petei de pe rondelă se compară cu o scară etalon întocmită după schema de mai jos:

Conc. As/probă aer	*µg*	*0*	*0,25*	*0,5*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*4,0*
Soluția etalon	ml	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Soluția de H_2SO_4	ml	25	24,75	24,5	24	23	22	21

Fiecare concentrație din scară va fi prelucrată la fel ca proba. După parafinarea rondelelor, acestea se așază între două plăci de sticlă în ordinea crescândă a concentrației arsenului, plăcile se lipesc bine cu leucoplast și se păstrează învelite în hârtie neagră aproximativ 6 luni.

Calcul: mg As^{3+}/m^3 aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg arsen din proba de aer
V = volumul de aer recoltat, în litri.

2.8.7. DETERMINAREA POLUANȚILOR CARE PROVOACĂ DISCONFORT

În această grupă sunt incluși poluanți care — fără a fi lipsiți de toxicitate proprie — produc miros persistent și neplăcut la niveluri de concentrații situate mult sub pragul toxic, fapt care face ca factorul disconfort să prevaleze în efectul asupra populației.

2.8.7.1. DETERMINAREA ACROLEINEI DIN AER

Generalități: acroleina este aldehida ce se obține prin deshidratarea glicerinei și care se întâlnește în atmosfera din jurul fabricilor care folosesc grăsimi ce trebuie deshidratate. Se prezintă în aer sub forma de aerosoli lichizi cu miros caracteristic.

Principiul metodei: 4-hexilrezorcina reacționează cu acroleina în prezența acidului tricloracetic și a clorurii mercurice și formează un complex colorat în albastru-violaceu.

Reactivi: — 4-hexilrezorcină, soluție alcoolică: 5 g 4-hexilrezorcină se dizolvă în 10 ml alcool etilic 95%;

— acid tricloracetic, soluție saturată: 100 g acid tricloracetic se dizolvă la cald în 10 ml apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul cu apă bidistilată până la 70 ml;

— clorură mercurică ($HgCl_2$) 3% soluție alcoolică

— soluție absorbantă: 1 ml soluție alcoolică de 4-hexilrezorcină, 2 ml soluție alcoolică de clorură mercurică, 50 ml acid tricloracetic și se completează până la 100 ml cu alcool etilic. Se prepară extemporaneu;

— soluția etalon stoc de acroleină: într-un balon cotat de 25 ml, se introduc 10 ml alcool etilic și se cântărește la balanța analitică. Se adaugă 2—3 picături de acroleină și se cântărește din nou balonul. Diferența dintre cele două cântăriri reprezintă greutatea acroleinei. Se completează cu alcool până la semn și apoi se calculează cantitatea de acroleină pe ml soluție alcoolică.

Soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată cu alcool etilic până se obține o concentrație de 10 μg acroleină/ml.

Recoltarea probelor de aer: aerul de analizat este aspirat în 2 microabsorbitoare legate în serie, conținând fiecare câte 10 ml soluție absorbantă, cu un debit de 1 litru/minut. În timpul recoltării microabsorbitoarele vor fi introduse într-un vas cu apă rece și ferite de razele solare.

Modul de lucru: conținutul fiecărui microabsorbitor se trece cantitativ în câte o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn cu soluție absorbantă, dacă e cazul. Eprubetele se introduc 15′ într-o baie de apă încălzită la 60°C, apoi se răcesc sub jet de apă și se măsoară extincția la spectrofotometru, la lungimea de undă de 605 nm în cuva de 1 cm drum optic folosind ca martor soluția absorbantă care a fost ținută 15′ la 60°C și apoi răcită brusc.

Valoarea extincțiilor se raportează la curba de etalonare și se obține concentrația „C" în μg acroleină conținută în proba de aer recoltată. Curba de etalonare se întocmește după schema de mai jos:

Concentr. acroleinei/probă de lucru	μg	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*
Soluția etalon de lucru	ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Soluția absorbantă	ml	10	9,5	9,0	8,5	8,0

Tuburile din scară se introduc 15′ în baia de apă la temperatura de 60°C, apoi se răcesc sub jet de apă. Citirea extincțiilor se face în aceleași condiții ca pentru proba de aer. Se trasează curba de etalonare.

Calculul mg acroleină/m^3 aer $= \frac{C_1 + C_2}{V}$

C_1 = concentrația în μg acroleină din primul absorbitor

C_2 = concentrația în μg acroleină din al doilea absorbitor
V = volumul de aer recoltat, exprimat în litri.
Obs.: determinarea acroleinei din aer se face în cazuri speciale.

2.8.7.2. DETERMINAREA MERCAPTANILOR DIN AER

Generalități: în atmosferă se întâlnesc mai frecvent metil-mercaptanul, sulfura de dimetil și disulfura de dimetil.

2.8.7.2.1. METODA I

Principiul metodei: mercaptanii (R—SH) reacționează cu paradimetilfenilendiamina (paraaminodimetilanilina sau N,N dimetilparafenilendiamina) în mediul acid și în prezența ionilor ferici și formează un compus colorat în roșu.

Interferențe: reacția este interferată de H_2S care poate fi îndepărtat prin plasarea unui vas cu o soluție de acetat de zinc 2% înaintea vasului de recoltare.

Reactivi: — soluția absorbantă: acetat de mercur 5%;

— parafenilendiamina, soluție 0,5%: 0,5 g parafenilendiamină se dizolvă în câțiva ml de HCl conc. (d = 1,19) într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu HCl conc. Soluția trebuie să fie limpede și incoloră când se folosește, nefiind stabilă se prepară numai la nevoie;

— soluția de clorură ferică: 6,8 g clorură ferică $FeCl_3$ ($6H_2O$) se dizolvă în câțiva ml HCl 10% într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu HCl 10%;

— soluția etalon stoc: 0,3136 g mercaptida de plumb de dizolvă în 15 ml HCl 0,1 N într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

1 ml din această soluție corespunde la 1 mg metilmercaptan.

— soluție etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 ori cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 20 μg metilmercaptan.

Recoltarea probelor: aerul de analizat se aspiră într-un absorbitor care conține 10 ml soluție absorbantă sau în 2 microabsorbitoare legate în serii care conțin fiecare câte 5 ml soluție absorbantă. Debitul de aspirație este de 0,5 — 1,0 litri/minut când se recoltează în absorbitor și de 0,3—0,5 litri/minut când se recoltează în microabsorbitoare.

Modul de lucru: conținutul din vasul de absorbție sau din microabsorbitoare se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează la semn cu apă bidistilată. Se adaugă 3 ml paradimetilfenilendiamin și 4 picături de clorură ferică. Se lasă în repaus 30′ apoi se măsoară extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 500 nm în cuva de 1 cm față de un martor preparat din 10 ml soluție absorbantă, 3 ml paradimetilfenilendiamin și 4 picături de clorură ferică.

Valoarea extincției probei se interpolează pe curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Conc. în metilmercaptan/probă	*µg*	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*
Sol. etalon de lucru	ml	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Soluție absorbantă	ml	10	9,5	9,0	8,5	8	7,5
Sol. p. dimetilfenilendiamin		câte 3 ml					
Sol. clorură ferică		câte 4 picături					

După 30′ se măsoară extincția pentru fiecare concentrație din scară în aceleași condiții ca și proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg metilmercaptan/m³ aer $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg metilmercaptan din proba de aer
V = volumul de aer recoltat, în litri.

Obs.: dacă rezultatul de mai sus trebuie exprimat în butilmercaptan, valoarea obținută se multiplică cu 1,58 iar pentru etilmercaptan valoarea se multiplică cu 1,29.

2.8.7.2 2. METODA II

Principiul metodei: mercaptanii reacționează cu azotatul de argint și formează mercaptide de argint, insolubili în mediul amoniacal. Opalescența soluției este proporțională cu concentrația mercaptanilor.

Interferențe: reacția este interferată de H_2S care se îndepărtează ca și la Metoda I.

Reactivi: — soluția absorbantă: azotat de argint 1% în acid sulfuric 10% în volume.

— amoniac 25%

— soluție etalon: 0,1647 g NaCl p.a. se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată și se completează volumul la 1000 ml cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție corespunde la 0,1 mg etilmercaptan sau la 0,077 mg metilmercaptan sau la 0,145 mg butilmercaptan.

Recoltarea probelor de aer: se face ca și la Metoda I dar se folosește ca soluție absorbantă azotatul de argint 1%.

Modul de lucru: conținutul vaselor de absorbție se trece cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează volumul până la semn cu apă bidistilată. Se adaugă 3 ml amoniac și după 2′ se măsoară turbiditatea la spectrofotometrul prevăzut cu dispozitiv de turbiditate la lungimea de undă de 475 nm și în cuva de 0,5 cm. În lipsa dispozitivului de turbiditate măsurarea se poate face și cu dispozitivul pentru extincție la lungimea de undă de 420 nm în cuva de 1 cm față de o probă martor (10 ml soluție absorbantă și 3 ml amoniac).

Valoarea extincției probei se interpolează pe curba de etalonare care se întocmește după schema de mai jos:

Conc. în etilmercaptan/probă	*µg*	*0*	*20*	*40*	*60*	*80*	*100*
Sol. etalon	ml	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Sol absorbantă	ml	10	9,8	9,6	9,4	9,2	9,0
Apă bidistilată	ml	câte 3 ml					

După 2′ se măsoară turbiditatea în aceleași condiții ca și proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg etilmercaptan/m^3 $= \frac{C}{V}$

C = concentrația în µg etilmercaptan din proba de aer

V = volumul de aer recoltat, în litri

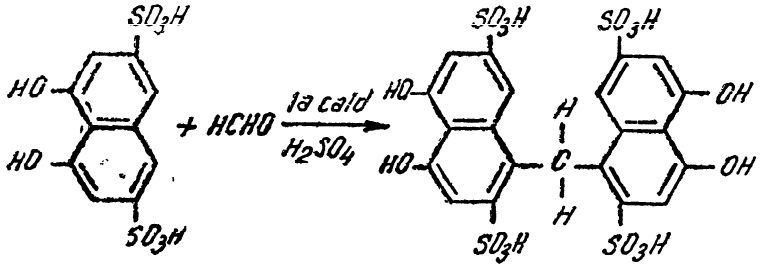
Obs.: pentru exprimarea rezultatului în metilmercaptan valoarea obținută se multiplică cu 0,77, iar pentru butilmercaptan cu 1,45.

2.8.7.3. METODA DE DETERMINARE A FORMALDEHIDEI DIN AER

Metoda cu acid cromotropic

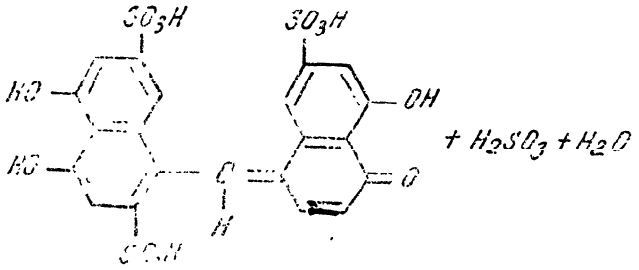
Principiul metodei: aldehida formică în prezența acidului sulfuric în exces reacționează cu acidul cromotropic și formează un complex colorat în roșu-violaceu.

Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Acid cromotropic — Acid nictandicromotropic

Acidul metan dicromotropic, în prezența acidului sulfuric trece într-un compus colorat în roșu parachinoidal.



Compus colorat în roșu

Reactivi :

— acid sulfuric concentrat d = 1,84

— reactiv de culoare : se cîntăresc și se dizolvă în 10 cm^3 apă bidistilată. Soluția nu este stabilă. Se prepară la nevoie.

— iod, soluție 0,1 n

— tiosulfat de sodiu, 0,1 n

— amidon 1%

— hidroxid de sodiu 2 n

— acid clorhidric 2 n

— soluție etalon stoc de formaldehidă : se diluează 2 cm^3 aldehidă formică soluție 40% la 1 000 cm^3 cu apă bidistilată. Se stabilește conținutul de formaldehidă astfel :

— într-un flacon Erlenmayer se introduc 20 cm^3 soluție de formaldehidă diluată, se adaugă 10 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu 2 n și 25 cm^3 soluție de iod 0,1 n. Vasul se agită, apoi se lasă la întuneric 10—15 minute.

Se adaugă 15 cm^3 acid clorhidric 2 n și se titrează cu o soluție de tiosulfat 0,1 n până la culoarea galben pai. Se adaugă 2 cm^3 de amidon și se continuă titrarea până la decolorare.

Reacția :

$$HCHO + I_2 + 3NaOH \rightarrow HCOONa + 2NaI + 2H_2O$$

Calcul :

$$\text{mg HCHO/cm}^3 = \frac{(Af - Bf) \cdot 1{,}506}{20}$$

în care :

A = cm^3 soluție de iod 0,1 n

f = factorul soluției de iod

B = cm^3 soluție de tiosulfat 0,1 n folosiți la titrare

f = factorul soluției de tiosulfat

1,506 = mg formaldehidă oxidată de 1 cm^3 de soluție de iod 0,1 n

20 = cm^3 soluție etalon de formaldehidă luată în lucru

Soluția etalon de lucru : — după calcularea conținutului în formaldehidă a soluției stoc se ia o alicotă care să conțină 1 000 μg formaldehidă. Se introduce într-un balon cotat de 100 cm^3 și se diluează cu apă bidistilată până la semn. Se obține o soluție care conține 10 μg formaldehidă pe cm^3. Această soluție se prepară la nevoie.

Recoltarea probelor de aer : în două vase de absorbție legate în serie se introduc în primul vas 15 cm^3 de apă bidistilată, în cel de al doilea 10 cm^3 apă bidistilată. Se aspiră aerul cu un debit de 1 dm^3/minut pentru probele medii zilnice (24 ore) și cu 2 dm^3/minut pentru probele de scurtă durată.

Modul de lucru : Conținutul vaselor de absorbție se trece într-un cilindru gradat cu dop, se amestecă și se notează volumul soluției.

Într-o eprubetă cu dop se măsoară 4 cm^3 soluție, se adaugă 0,3 cm^3 reactiv de culoare, se amestecă și apoi se adaugă cu grijă 6 cm^3 de acid sulfuric concentrat. Se amestecă și se lasă să se răcească la temperatura camerei.

După o oră se măsoară absorbția la 580 nm în cuva de 1 cm drum optic față de o probă martor unde s-au folosit 4 cm^3 apă bidistilată și tratată la fel ca proba.

Valoarea extincției probei se raportează la curba de etalonare și se obține concentrația „c" de formaldehidă exprimată în μg conținută în cei 4 cm^3 din probă.

Curba de etalonare se prepară astfel:

În 5 baloane cotate de 50 cm^3 se măsoară câte 2; 4; 6; 8 și 10 cm^3 din soluția etalon de lucru și se completează la semn cu apă bidistilată.

Soluțiile conțin: 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 și 2,0 μg formaldehidă/cm^3.

În continuare se procedează după următoarea schemă:

Eprubete	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Sol etalon din fiecare balon, cm^3	4	4	4	4	4	0
Apă bidistilată	—	—	—	—	—	4
Reactiv de culoare cm^3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acid sulfuric d = 1,84	6	6	6	6	6	6
Conc în μg formaldehidă pe probă	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	—

După adăugarea acidului sulfuric se lasă să se răcească la temperatura camerei și după 1 h se măsoară absorbția fiecărei soluții la lungimea de undă de 580 nm în cuva de 1 cm drum optic față de martor.

Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba de etalonare, înscriind pe abscisă concentrațiile corespunzătoare și pe ordonată extincțiile.

Calcul:

$$\text{mg formaldehidă/m}^3 \text{ aer} = \frac{C \cdot a}{4 \cdot V}$$

în care:

C = μg formaldehidă dozată în cei 4 cm^3 corespunzători alicotei analizate

a = volumul în cm^3 ai soluției absorbante în care s-a făcut recoltarea aerului

4 = volumul în cm^3 al alicotului analizat

V = volumul de aer recoltat, în dm^3

2.8.8. METODE INDIRECTE DE DETERMINARE A POLUANȚILOR DIN AER

Există în practică și o sumă de metode indirecte de determinare a poluanților din aer, cum ar fi: expunerea unor materiale (cauciuc) și urmărirea degradării acestora, expunerea unor plăci pe care s-au dezvoltat organisme vegetale (licheni, mușchi) și controlul leziunilor care apar, determinarea deficitului de radiații solare (îndeosebi ultraviolete) în raport cu o zonă învecinată nepoluată etc.

Valoarea acestor metode este numai orientativă, semnalând existența unor poluanți cu acțiune nefavorabilă asupra mediului.

2.8.8.1. DETERMINAREA FOTOCHIMICĂ A RADIAȚILOR ULTRAVIOLETE

Generalități: radiațiile ultraviolete sunt situate în spectrul undelor electromagnetice între 200 și 400 mμ, totuși pe sol ajung numai cele cu lungimi de undă mai mari. Cantitatea de radiații ultraviolete scade în zonele unde aerul este mai poluat comparativ cu zonele mai puțin poluate.

Aceste radiații constituie un factor de mediu cu efect biologic important, carența de ultraviolete producând tulburări de metabolism — în special în echilibrul fosfoclcic, iar excesul având efect nociv în special asupra pielii și ochiului.

Principiul metodei: se bazează pe proprietatea fotochimică a radiațiilor ultraviolete de a descompune acidul oxalic, în prezența azotatului de uranil drept catalizator, proporțional cu cantitatea de radiații ultraviolete.

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \rightarrow HCOOH + CO_2$$

Excesul de acid oxalic se dozează manganometric după reacția:

$$Mn2O_4K + 3H_2SO_4 + 5C_2O_4H_2 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

Reactivi și material necesar: — acid oxalic 0,1 N;

— permanganat de potasiu 0,1 N;

— acid sulfuric 1 : 3;

— acid oxalic 0,1 N cu 5,02 g azotat de uranil pentru 1 000 ml de acid oxalic 0,1 N pentru determinarea spectrului total de radiații ultraviolete sau cu 0,502 g azotat de uranil pentru spectrul cuprins între 290—350 milimicroni;

— eprubete de cuarț lungi de 150 mm cu diametrul de 25 mm acoperite la exterior cu o membrană lucioasă prevăzută cu o fereastră inelară lată de 2 cm pe porțiunea mediană. Eprubeta se închide cu dop de plută prevăzut cu orificiu longitudinal de aproximativ 2 mm lățime pentru eliminarea bioxidului de carbon format. Eprubeta se fixează pe un suport de lemn prevăzut cu o greutate de plumb pentru a avea stabilitate. Pen-

tru determinarea radiației directe se folosesc tuburi de cuarț cu fereastră longitudinală lată de 1 cm și lungă de 10 cm.

Recoltarea probelor : în tubul de cuarț bine spălat și uscat se introduce o cantitate de acid oxalic cu azotat de uranil. Nivelul soluției trebuie să depășească partea superioară a ferestrei și se astupă eprubeta cu dopul prevăzut cu orificiu.

Pentru determinarea radiației directe se folosesc tuburile cu ferestre longitudinale ce se fixează în stativ în așa fel ca radiațiile solare să cadă direct pe fereastră.

Pentru determinarea radiației totale se folosește tubul cu fereastră inelară care se expune în suportul de lemn pe suprafața plană.

Tuburile se expun o zi întreagă sau câte 2 ore în perioadele din zi când radiațiile ultraviolete ating valorile maxime (10—12 și 14—16) apoi se transportă în laborator în ambalaje ferite de lumină.

Modul de lucru : conținutul tubului se transvazează cantitativ într-un flacon Erlenmayer. Se introduc 5 ml H_2SO_4 1 : 3, se încălzește pe sită de azbest până aproape de fierbere și apoi se titrează la cald cu soluția de permanganat de potasiu 0,1 N pînă se obține culoarea slab roz persistentă.

Se va verifica factorul soluției de permanganat de potasiu 0,1 N față de acid oxalic 0,1 N precum și consumul de permanganat de potasiu 0,1 N pentru soluția de acid oxalic azotat de uranil neexpusă.

$$\text{Calcul: mg acid oxalic/cm}^2\text{/oră} = \frac{(V - V_1)f \cdot 6{,}3}{S.T.}$$

V = ml soluție de permanganat de potasiu 0,1 N folosiți la titrarea acidului oxalic — azotat de uranil, neexpus

V_1 = ml soluție de permanganat de potasiu 0,1 N folosiți la titrarea acidului oxalic — azotat de uranil, expus

f = factorul soluției de permanganat de potasiu 0,1 N

S = suprafața ferestrei în cm^2

T = timpul cât s-a făcut expunerea, în ore.

Obs : pentru a aprecia valoarea terapeutică a razelor ultraviolete, rezultatul se poate exprima în doză eritem care corespunde la 3,5—4 mg acid oxalic descompus cm^2/oră, iar rezultatul se împarte la 4.

Metoda este specifică, însă mult mai laborioasă decât metodele fizice (fotoelectrică, termoelectrică etc.).

3. CHIMIA SANITARĂ A SOLULUI

Sub denumirea de sol se înţelege acea parte a scoarţei pământului în care se petrec procese biologice.

Sub aspect fizic, solul este format din particule solide de forme şi dimensiuni variabile, cunoscute sub denumirea de grunji sau granule. De fapt, granula reprezintă particula cea mai mică, care rezistă la deformarea mecanică.

Spaţiile rămase libere între granulele de sol formează porii solului, iar volumul total al porilor constituie porozitatea. Porozitatea solului depinde de mărimea granulelor, de aşezarea şi uniformitatea acestora. Cu cât particulele sânt mai mari, cu atât volumul total al porilor este mai mic. De asemenea, aşezarea neregulată sau lipsa de uniformitate a grunjilor reduc porozitatea.

3.1. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE SOLULUI

Structura mecanică a solului determină o serie de calităţi sau proprietăţi fizice cu rol important sanitaro-igienic. În acest sens citãm proprietatea pe care o are solul de a fi străbătut de aer şi apă, proprietate cunoscută sub denumirea de permeabilitate.

3.1.1. PERMEABILITATEA PENTRU AER

Permeabilitatea pentru aer a solului depinde de mărimea porilor şi nu de volumul total al acestora. În acest sens solurile formate din particule mari ca pietrişul şi nisipul sunt foarte permeabile pentru aer, deşi porozitatea lor este redusă.

Cu cât solul conține o cantitate mai mare de aer, cu atât procesele biologice care se petrec în sol sunt mai active și cu atât solul este mai salubru. Cantitatea de aer din sol este în funcție de presiunea atmosferică și de cantitatea și mișcarea apei subterane.

În general, ca urmare a proceselor biologice și biochimice care se petrec în sol și în primul rând de descompunerea substanțelor organice, calitatea aerului teluric este diferită de cea a aerului atmosferic, procentul de oxigen fiind mai scăzut, iar cel de bioxid de carbon mai ridicat. Tot ca urmare a proceselor de biodegradare a substanțelor organice în compoziția aerului din sol, pot apărea și alte gaze ca: amoniacul, hidrogenul sulfurat, metanul etc. Cu cât compoziția aerului teluric este mai apropiată de cea a aerului atmosferic, cu atât solul este mai curat, mai corespunzător din punct de vedere igienic. Dealtfel, între aerul teluric și aerul atmosferic este un permanent schimb determinat, mai ales de temperatura și presiunea de la suprafața solului.

3.1.2. PERMEABILITATEA PENTRU APĂ

Permeabilitatea pentru apă a solului este determinată de mărimea porilor, dar și de volumul total al acestora. În acest sens se cunosc soluri permeabile „în mare" ca pietrișul și nisipul care sunt ușor străbătute de apă și soluri permeabile „în mic" ca argila și turba, care reține apa și sunt greu străbătute de apă. Cu cât porozitatea unui sol este mai mare, cu atât reținerea apei în porii solului este și ea mai mare; nisipul are o porozitate în jur de 35%, pe când argila de peste 65%.

În linii mari, apa din sol se găsește așezată în straturi succesive cunoscute sub denumirea de zonele lui Hoffman:

— *zona de evaporare* este cea mai superficială și este permanent supusă fluctuațiilor determinate de variațiile de temperatură ale atmosferei;

— *zona de filtrare* este zona străbătută de apă, dar care reține diversele impurități. Ea are un rol deosebit de important în protecția calității apelor subterane;

— *zona de capilaritate* este zona în care apa subterană se ridică în porii solului, menținând o continuă stare de îmbibiție;

— *zona apei propriu-zise* sau a stratului purtător de apă cu o grosime variabilă, reprezintă de fapt pânza de apă subterană. Sub această zonă se găsește stratul de sol impermeabil.

Apa din sol are un rol important, mai ales în întreținerea vegetației, dar și în diversele procese biologice și biochimice care se petrec în sol. Eliminarea aerului și înlocuirea sa cu apă în porii solului, are un efect nefavorabil asupra gradului de salubritate a solului. În absența aerului, procesele biologice sunt încetinite, iar solul se consideră insalubru. În același timp însă solurile care sunt cu ușurință străbătute de apă, nu au capacitatea de a proteja în suficientă măsură apa subterană.

3.1.3. CAPILARITATEA

Capilaritatea este o altă proprietate a solului dependentă de structura mecanică a acestuia. Ea reprezintă capacitatea solului de a permite apei subterane să se ridice prin porii săi către straturile superficiale. Capilaritatea se găseşte într-un raport invers cu permeabilitatea; cu cât solul este mai permeabil pentru apă, cu atât capilaritatea este mai redusă, ea fiind dependentă în primul rând de porozitate sau de volumul total al porilor. În cazul solurilor cu o porozitate mică (nisipul), timpul de ridicare al apei este scurt (minute), iar nivelul de înălţime este redus (0,3—0,5 m), în timp ce în cazul solurilor cu porozitate mare (argila) timpul de ridicare este îndelungat (ore), iar înălţimea este mare (1,5—2 m). Importanţa sanitară a capilarităţii solului este strâns legată de salubritatea construcţiilor; cu cât solul are o capilaritate mai mare, cu atât apa subterană se poate ridica mai mult în porii acestuia şi poate trece în porii materialelor de construcţii provocînd „umiditatea" acestora sau aşa-zisa „igrasie", cu consecinţe nedorite atât asupra construcţiei însăşi cât şi asupra sănătăţii locatarilor.

În acelaşi timp capilaritatea solului are importanţă sanitară şi în amplasarea corectă a latrinelor, platformelor de depozitare a reziduurilor, puţurilor absorbante etc. care pot cu uşurinţă să polueze apa cu care vin în contact, împiedicând utilizarea acesteia sau provocînd îmbolnăviri, în caz de utilizare.

3.1.4. SELECTIVITATEA

Selectivitatea este o altă proprietate fizică importantă a solului, prin ea înţelegându-se calitatea pe care o are acesta de a reţine în porii săi diferite impurităţi care îl străbat, acestea fiind purtate de aer cât şi mai ales de apă. Selectivitatea are la bază fenomenul de adsorbţie, sau mai exact de reţinere a impurităţilor pe granulele de sol. În general, solurile greu permeabile sunt şi soluri cu grad mare de selectivitate. Se înţelege că impurităţile care sunt reţinute, în primul rând sunt cele în suspensie, inclusiv microorganismele. Astfel, dacă se trece printr-un strat de sol o suspensie microbiană, iar apa care străbate solul este însămânţată pe medii de cultură, ea poate fi practic sterilă. Dar, selectivitatea solului se adresează deopotrivă şi elementelor în soluţie. Astfel, dacă se filtrează prin sol o soluţie de fuxină, apa filtrată poate deveni incoloră. Selectivitatea solului este una din cele mai importante calităţi ale acestuia prin care se realizează protecţia apelor subterane şi are din acest punct de vedere un mare rol igienico-sanitar.

3.1.5. TEMPERATURA

O ultimă proprietate fizică a solului, este temperatura acestuia. Ea este dependentă atât de structura mecanică, cât şi de natura şi compoziţia chimică a solului. După cum se ştie, solul primeşte căldura atât de

la soare prin radiațiile calorice ale spectrului solar cât și de la masa incandescentă din centrul pământului și căldura degajată de procesele biochimice exogene care se petrec în sol.

Solul, în general, este rău conducător de căldură, conductibilitatea sa termică fiind determinată de structura sa mecanică, de compoziția chimică, de gradul de umiditate etc. Solurile cu granule fine și umede se încălzesc greu, dar se și răcoresc greu, ele înmagazinând căldura. Solurile cu granule mari sau compacte au o conductibilitate termică mare, ele se încălzesc repede, dar și pierd ușor căldura înmagazinată. Culoarea solului are, de asemenea, un rol important în păstrarea căldurii; solurile deschise la culoare (nisipul) reflectă o mare cantitate de radiații solare, pe când solurile închise la culoare (cernoziomul) reține radiațiile calorice și sunt mult mai favorabile dezvoltării culturilor.

Datorită conductibilității sale termice redusc solul înregistrează cu întîrziere variațiile temperaturii atmosferice, atât cele diurne cât și cele sezoniere. Astfel, dacă la suprafața solului temperatura maximă se constată la ora 13,00 la 0,05 m adâncime aceasta este la ora 17,00, iar de la 1 m adâncime variațiile diurne nici nu se mai resimt. Tot astfel, dacă la suprafață temperatura minimă se înregistrează în luna ianuarie, la 1 m adâncime aceasta se întâlnește în luna februarie, la 2—3 m adâncime în luna martie, iar la 7—8 m în luna mai. Peste 8 m adâncime variațiile sezoniere ale temperaturii nu se mai resimt, iar peste 30 de metri, cu fiecare 35 m adâncime, temperatura crește cu 1 °C.

Temperatura solului are importanță sanitară în influența pe care aceasta o joacă în determinarea climatului propriu diverselor zone geografice și prin influența sa asupra dezvoltării vegetației. Ea exercită însă influențe deosebite asupra proceselor biologice și biochimice care se petrec în sol ca și în întreținerea vieții diverselor organisme, inclusiv microorganismelor ca bacteriile, protozoarele, larvele de insecte etc. cu rol important atât sanogen în autopurificarea solului, cât și patogen în transmiterea diferitelor maladii epidemice. Temperatura solului joacă, de asemenea, un rol important în protecția diferitelor instalații față de variațiile de temperatură ale atmosferei cum sunt rezervoarele de apă, conductele de apă și canalizare, conductele de gaze etc. În fine, nu putem trece cu vederea nici importanța reducerii variațiilor exterioare ale temperaturii în păstrarea și conservarea unor alimente.

3.2. COMPOZIȚIA CHIMICĂ NATURALĂ A SOLULUI ȘI IMPORTANȚA SA SANITARĂ

Din punct de vedere chimic putem afirma, fără a greși prea mult, că solul conține totalitatea substanțelor chimice cunoscute. Cantitatea în care aceste substanțe sunt răspândite în sol însă, poate fi foarte variabilă de la un sol la altul. Solul, așa cum am arătat se găsește în interdependență reciprocă cu atmosfera, hidrosfera și biosfera. Ca urmare, cea mai mare parte a acestor elemente chimice trec din sol în aer, dar mai

ales în apă și vegetale. Consecința firească a acestui fenomen, este încărcarea mai mare sau mai mică a apei și plantelor cu elemente chimice și în primul rând minerale. Excesul sau carența minerală a solului va determina excesul sau carența minerală a apei și alimentelor vegetale. Animalele își procură elementele minerale din apă și plante, ca urmare excesul sau carența acestora se răsfrânge și asupra animalelor și produselor lor. În fine, omul consumatorul tuturor acestor produse (animale și vegetale) inclusiv apa, este direct influențat de compoziția minerală a acestora și indirect de conținutul mineral al solului.

Descrierea acestor relații se obișnuiește a se face în cadrul igienei apei sau/și igienei alimentației, dar în fapt factorul de mediu care determină în ultimă instanță această relație, este solul. Observând această relație, o serie de cercetători au întocmit hărți privind conținutul mineral al solului din anumite zone (U.R.S.S., S.U.A.) și au suprapus acestor hărți patologia dominantă a populației din aceleași zone. S-au putut stabili astfel unele relații cauzale în sensul că anumite carențe sau excesul de elemente minerale din sol, apar în patologia geografică a populației respective. Cercetătorul sovietic Vinogradov a denumit aceste afecțiuni *endemii bio-geochimice*, deoarece ele se găsesc în stare permanentă (endemică) în zona studiată și sunt consecința interrelației sol — apă — floră — faună — om, a unor elemente chimice al căror rol fiziologic sau patologic este mai mult sau mai puțin cunoscut. Se poate exemplifica prin fluoroză endemică din zonele cu exces de fluor în sol, gușa endemică din zonele în care solul este carențat în iod și altele.

3.3. POLUAREA CHIMICĂ A SOLULUI ȘI INFLUENȚA SA ASUPRA SĂNĂTĂȚII

Organizația Mondială a Sănătății consideră că poluarea solului este consecința unor obiceiuri neigienice sau a unor practici necorespunzătoare. În adevăr, poluarea solului se datorește îndepărtării și depozitării neigienice a reziduurilor lichide și solide rezultate din activitatea omului, a dejectelor animale și cadavrelor acestora, a deșeurilor industriale sau a utilizării, necorespunzătoare în practica agricolă, a unor substanțe chimice.

Luând în considerare diversele surse de poluare a solului ca și elementele poluante, s-au descris mai multe tipuri de poluare care, în mare, pot fi clasificate în: poluare organică, poluare industrială, poluare radioactivă și poluare agricolă.

3.3.1. POLUAREA ORGANICĂ

Poluarea organică se datorește, în principal, reziduurilor menajere și zootehnice, dar și unor reziduuri industriale provenite mai ales de la întreprinderile alimentare.

Ea persistă pe sol un timp limitat datorită marii capacități a solului de degradare a acestor substanțe prin intermediul microorganismelor telurice. Prin această descompunere a materiei organice și transformarea sa în substanțe minerale, se realizează un ciclu natural al elementelor chimice care trec astfel din sol în plante și animale, respectiv om, pentru a reveni sub formă organică în sol și a relua ciclul. În mod deosebit acest ciclu este caracteristic pentru azot și pentru carbon dar și pentru alte elemente care dealtfel urmează îndeaproape același ciclu.

Procesele de degradare a substanțelor organice din sol sunt asemănătoare cu cele din apă, dar se petrec la niveluri mult mai intense, datorită numărului mare de germeni care acționează în sol. În funcție de cantitatea de substanțe organice, de structura și calitățile fizice ale solului, ca și de unii factori meteorologici, procesele de descompunere a poluanților organici se pot desfășura aerob sau anaerob. În cazul unei poluări foarte intense și a unui sol puțin bogat în aer se petrec procese anaerobe, pe când într-un sol bine aerat sau la cantități reduse de poluanți au loc procese aerobe. Dealtfel, cele două tipuri de procese se pot desfășura succesiv, cele anaerobe trecând în cele aerobe pe măsura reducerii poluării organice, sau se pot petrece concomitent în cazul unei poluări medii. Procesele anaerobe nu conduc descompunerea până la compușii finali, aceasta rămânând la unii produși intermediari, pe când cele aerobe produc totdeauna o descompunere completă. La procesele anaerobe și aerobe iau parte un număr mare de germeni din care puțini sunt strict anaerobi sau strict aerobi, marea majoritate a germenilor telurici fiind aerobi și anaerobi facultativ.

Procesele de descompunere a substanțelor poluante din sol se petrec, în general, în straturile superioare (10—20 cm) unde poluanții sunt reținuți prin puterea selectivă a solului. Această primă fază este urmată de cea a degradării propriu-zise sau faza biochimică (enzimatică).

Diversele substanțe organice în funcție de constituția lor chimică, urmează cicluri diferențiate. Astfel, hidrocarbonatele sunt descompuse într-o primă fază până la glucoză, iar în cea de a doua pînă la CO_2 și H_2O. În cursul descompunerii apar o serie de compuși intermediari ca acizii: gluconic, oxalic, fumaric, succinic — în cazul descompunerii aerobe și acetonă, acid acetic, acid butiric, acid lactic, acid propionic în cazul celei anaerobe.

Lipidele sunt descompuse, într-o primă fază, în glicerină și acizi grași; în faza a doua glicerina se descompune în CO_2 și H_2O, iar acizii grași, mult mai rezistenți, se cumulează în sol, fie ca atare, fie sub forma unor produși intermediari, degradându-se într-un timp lent.

În fine, proteinele sînt descompuse într-o primă fază în polipeptide sub acțiunea florei proteolitice, iar ulterior sub influența unor ectoenzime (proteinaze, peptidaze) în acizi aminați. Aceștia, la rândul lor, prin procese de dezaminare și de decarboxilare ajung la amoniac. Din acest moment procesul de descompunere se consideră terminat și începe cel de mineralizare, care constă în oxidarea amoniacului în nitriți într-o primă fază și a nitriților în nitrați în a doua fază. Procesul este identic și pentru

sulf și fosfor, în sensul descompunerii până la hidrogen sulfurat și hidrogen fosforat, iar mineralizarea ulterioară până la sulfați și fosfați.

În condiții de anaerobioză pot apărea și procese inverse de reducere cu formarea de amoniac, hidrogen sulfurat și fosforat, plecându-se de la azotați, sulfați și fosfați.

În fine, în cazul azotatului, acesta poate fi preluat și înglobat în sol sub formă de azot teluric organic necesar creșterii plantelor; acest proces natural constituie humificarea.

3.3.2. POLUAREA INDUSTRIALĂ

Poluarea industrială poate oferi o componentă organică, dar de cele mai multe ori are un conținut bogat în substanțe chimice potențial toxice. Studii efectuate în acest sens cu sprijinul O.M.S. au dus la concluzia că poluarea industrială reprezintă o puternică sursă de răspândire pe sol a unor produși chimici toxici care pot fi concentrați de diverse organisme din lanțul alimentar al omului.

Se consideră că cel puțin 50% din materiile prime utilizate în industrie, contribuie la formarea deșeurilor industriale, din care în jur de 15% pot fi considerate ca toxice sau nocive pentru organismul uman. În Marea Britanie, spre exemplu peste un milion de tone de deșeuri industriale sunt depozitate pe sol, ceea ce reprezintă 20 kg/persoană pe an.

Consecințele acestei poluări constau, în mare parte, în degradarea avansată a solului, fapt ce creează mari dificultăți de reintegrare acestuia în circuitul agricol. Este vorba de reziduurile rezultate din exploatările miniere, din industria siderurgică și metalurgică, industria petrochimică și altele.

Pe de altă parte însă, poluarea industrială cu substanțe toxice crează premiza trecerii acestora în apele subterane sau de suprafață ca și în culturile vegetale cu influențe încă neestimate asupra sănătății populației. S-au descris astfel de situații în care încărcarea plantelor comestibile în poluanți chimici a crescut mult ca urmare a poluării solului. În Japonia, de exemplu, orezul care în mod normal conține sub 0,15 mg/kg cadmiu a atins, ca urmare a concentrării acestuia în sol, un conținut de 0,78 mg/kg. De asemenea, în S.U.A. furajele unor animale au concentrat cantități crescute de seleniu (peste 30 mg/kg), provocând acestora unele simptome de intoxicație.

Totodată întreprinderile industriale pot contribui la poluarea chimică a solului prin depunerile de poluanți răspândiți în atmosferă, ca în cazul plumbului, mercurului sau fluorului. În jurul fabricilor de superfosfați au fost descrise cazuri de fluoroză la animale.

3.3.3. POLUAREA RADIOACTIVĂ

Poluarea radioactivă a solului este de dată mai recentă și constă în depunerile radioactive și depozitarea pe sol a reziduurilor cu conținut bogat în izotopi. Cei mai periculoși radionuclizi sunt cei cu viață

lungă ca stronțiu-90 (26 de ani) și cesiu 137 (30 de ani), dar importanță au și iodul-131, bariu-140, ruteniu-160 și alții emiși de reactoarele nucleare și care contribuie la radiația gama globală.

În principal, stronțiu radioactiv se concentrează în sol în cantitate mai mare, ca urmare a precipitațiilor abundente. El este menținut în straturile superioare prin forțe electrostatice de unde este antrenat în cazuri de eroziune.

În ceea ce privește cesiu radioactiv, acesta este, de asemenea, reținut în sol de unde poate trece la anumite plante ca licheni, care în zonele nordice constituie alimentul de bază al renilor. Din determinările făcute în perioada 1962—1963 asupra laponilor, consumatori ai cărnii de ren, s-a constatat o încărcare în cesiu radioactiv de zece ori mai mare decât a altor grupe de populație nordică.

În ultimul timp se acordă importanță și carbonului-14 care ia naștere în aer sub acțiunea radiațiilor cosmice, plecând de la azot. El se poate depozita în sol de unde intră cu ușurință în ciclul metabolic al plantelor ajungând ulterior la animale și om; nu se poate ști în prezent dacă poate atinge niveluri suficiente pentru a avea efecte nocive.

Poluarea radioactivă a solului ca urmare a produșilor de fisiune, a dus în emisfera nordică la creșterea cu 10 până la 30% a radioactivității naturale și poate constitui în curând o preocupare din cele mai importante. Dealtfel, încă de pe acum o serie de autori au propus determinarea radioactivității solului ca indice de poluare radioactivă pentru întreg mediul înconjurător.

3.3.4. POLUAREA CU PRODUȘI CHIMICI UTILIZAȚI ÎN AGRICULTURĂ

Poluarea cu produși chimici utilizați în agricultură reprezintă în prezent una din cele mai importante, dar și cele mai controversate probleme de sănătate. Așa cum arată și O.M.S., în trecut materiile nutritive utilizate în agricultură reprezentau un ciclu clar definit, trecând din sol în plante, din plante la animale și revenind din nou în sol. În ultimul timp însă acest ciclu a fost „circuitat" prin utilizarea unor substanțe chimice, în mare parte de sinteză, pentru obținerea unor cantități superioare de produse agro-alimentare. Este vorba de îngrășăminte, de biostimulatori, de antidăunători etc.

Cea mai mare parte a acestor substanțe fiind de natură organică suferă, la rândul lor, în sol un proces de descompunere sau biodegradare. Ele sunt metabolizate de microorganismele din sol care au o mare capacitate de adaptare, utilizându-le ca elemente nutritive. Ca urmare a acestui fapt, produsele chimice utilizate în agricultură și pătrunse în sol dispar astfel încât solul poate fi din nou tratat. Această situație însă nu este generală pentru toate produsele chimice, unele fiind mai ușor, iar altele mai greu biodegradate. Astfel, compușii cu plumb sau mercur (organometalice) ca și sărurile acidului arsenic se descompun greu și au tendința

de a se depozita persistent în sol. În acelaşi sens, produsele organo-clorurate de tip DDT, HCH, lindan, eldrin şi altele se descompun greu şi ca urmare a acestui fapt rămân în sol produşi de degradare timp îndelungat, fapt ce etichetează aceste substanţe ca substanţe cu o mare remanenţă în sol. În cazul unor cercetări efectuate cu pesticide organo-clorurate după 5 ani s-a găsit până la 5% din cantitatea iniţial utilizată. Mai mult chiar, pentru unele din aceste substanţe nu se cunoaşte precis dacă produşii intermediari de descompunere au acţiune mai toxică sau mai puţin toxică decât cea iniţială. În aceste condiţii posibilitatea de adsorbţie în plante este posibilă numai în momentul tratării sau imediat după aceasta, ci şi după un timp foarte îndelungat. Ca urmare a pătrunderii lor în produsele agroalimentare se favorizează trecerea în regnul animal şi în ultimă instanţă la om.

Câteva exemple considerăm că vor fi edificatoare în acest sens. Din studii efectuate pe culturi tratate cu îngrăşăminte chimice se constată o creştere a conţinutului în nitraţi a produselor vegetale ca : morvocii, ceapa, aşa cum rezultă din tabelul VII. Acest fapt are o mare importanţă, deoarece unele din aceste alimente intră în hrana copiilor, care sunt foarte sensibili la cantităţi crescute de nitraţi. Dacă luăm în consideraţie şi faptul că sensibilitatea creşte în caz de afecţiuni digestive şi că în cazuri de dispepsii se recomandă administrarea de zeamă de morcovi, ne apare evidentă influenţa negativă a unui conţinut crescut de nitraţi în aceste alimente.

Tabelul VII

Conţinutul în nitraţi al unor produse vegetale (după Răutu Raisa)

Nr. crt.	*Produsul*	*mg NO_3/kg*		
		minim	*mediu*	*maxim*
1	Morcovi	120	947	2 850
2	Ridichi	110	2 480	6 300
3	Ţelină	70	2 900	6 500
4	Pătrunjel	0	583	4 125
5	Spanac	130	1 150	6 700
6	Mărar	40	2 174	5 500
7	Salată	180	935	3 150

Un alt exemplu îl reprezintă studiile efectuate pe produse vegetale tratate şi produsele animalelor care au consumat aceste furaje. Aşa cum rezultă din tabelul VIII, concentraţia în nitraţi ne apare crescută, peste limitele acceptate de normele alimentare în vigoare.

Grupa substanţelor organo-clorurate se poate concentra, de asemenea, în diverse produse şi în organismul uman, în mod deosebit în ţesutul adipos unde pot fi dozate prin recolte efectuate la autopsii sau intraoperator. Determinările efectuate în diferite ţări au arătat concentraţii foarte

Tabelul VIII

Conținutul în nitrați în furaje, sânge și laptele unor animale din diferite zone (după St. Avram)

Nr. crt.	*Concentrația NO_3 în grame*		
	1 kg fân uscat	*100 ml sânge*	*100 ml lapte*
1	14,0—20,0	0,008—0,032	0,003—0,024
2	2,2— 7,5	0,021—0,022	0,001—0,006
3	3,3— 7,0	0,001—0,020	nu s-a făcut
4	18,0	0,005	0,054
Norma	5,0	0,002—0,003	0,005—0,009

variate. Se pare însă că aceste concentrații nu pot fi puse în legătură nici cu cantitatea de pesticide utilizate și nici cu timpul de când sunt folosite; factorul care determină această concentrație fiind modul cum sunt utilizate.

Pentru evitarea acestor situații se recomandă raționalizarea utilizării pesticidelor, prin folosirea de cantități strict necesare, în momentele cele mai prielnice, alternarea în timp a diverselor substanțe, evitarea celor greu biodegradabile și asocierea lor cu mijloace biologice de combatere a dăunătorilor agricoli.

3.4. INDICATORII SANITARI AI POLUĂRII CHIMICE A SOLULUI

Recunoașterea nivelului de poluare a solului este astăzi mult rămasă în urmă față de cea a aerului și apei. Indicatorii sanitari folosiți în prezent pentru depistarea gradului de poluare a solului pot fi împărțiți în indicatori direcți și indicatori indirecți.

3.4.1. INDICATORI DIRECȚI

Indicatorii direcți se adresează substanțelor chimice poluante ajunse pe sol care au o acțiune nocivă prin ele însele asupra sănătății omului. Desigur că această acțiune nu se produce ca urmare a contactului direct cu solul, decât în condiții excepționale. De cele mai multe ori, așa cum dealtfel am văzut influența nocivă a substanțelor chimice, poulante ajunse pe sol se produce prin intermediul aerului, apei sau plantelor. De aceea unul din criteriile sanitare de bază în stabilirea concentrațiilor maxime admise de substanțe toxice în sol, este reprezentat de determinarea transferului de poluanți în apă, aer sau plante. În mod obișnuit, în aer ajung cu precădere substanțele volatile, iar în apă substanțele solubile. Plantele concentrează însă cea mai mare parte a substanțelor chimice poluante din sol. Cercetări făcute în acest sens pe pesticide au arătat o migrare către plante într-un procent de 30—70%, în timp ce pentru apă procentul scade la 2—18% iar pentru aer și mai puțin. Fixarea de către plante a substan-

telor chimice poluante din sol depinde însă, în mare măsură și de felul sau tipul plantelor cultivate. Tot pentru pesticide s-a constatat că plantele care concentrează cea mai mare cantitate sunt morcovul și cartoful. Aceste plante au fost denumite plante test sau plante indicator. De aici rezultă că pentru fiecare substanță chimică poluantă ajunsă în sol și a cărei concentrație trebuie normată, este necesar să se caute plante sau plantele test pentru a putea stabili concentrațiile maxime admise. Uneori, când gradul de solubilitate al substanței este foarte mare și aceasta migrează profund în sol, plantele test sunt arborii fructiferi, mai ales cei tineri care se pare că fixează cantități mai crescute.

Desigur că, gradul de migrare și respectiv de transfer către apă sau plante este dependent atât de cantitatea de substanță poluantă ajunsă pe sol și de structura mecanică și compoziția chimică a solului, cât și de starea meteoro-climatică din momentul utilizării substanței și dezvoltării plantelor. De aici, de fapt rezultă dificultatea deosebit de mare a stabilirii de concentrații maxime admise pentru substanțele chimice poluante din sol.

Pentru a ajunge însă la stabilirea de norme sanitare (CMA) pentru diferitele substanțe chimice poluante din sol, ne apare indispensabilă stabilirea prealabilă a acestor norme pentru aer, apă sau plantele test care intră în alimentația oamenilor și animalelor, deoarece numai în funcție de aceste norme pot fi stabilite și normele din sol; criteriul de bază fiind acela că substanța chimică poluantă să nu depășească CMA admisă în aer, apă sau plante, ca urmare a transferului din sol către aceste medii.

Un alt aspect foarte important legat de stabilirea acestor norme, este reprezentat și de stabilitatea sau biodegradabilitatea substanței chimice poluante în sol. Pentru unele din aceste substanțe, cum ar fi metalele grele, problema este mai puțin importantă, pentru altele însă ca pesticidele, îngrășămintele și altele de natură organică, acest fapt are o mare importanță și aceasta din mai multe motive. Unul dintre aceste motive este reprezentat de faptul că uneori prin degradarea biochimică a unor substanțe pot rezulta compuși intermediari (mai rar finali) mai periculoși decât substanța inițială. Ca urmare a acestui fapt apare absolut indispensabilă cunoașterea foarte amănunțită a etapelor de degradare, a compușilor rezultați și a toxicității sau nocivității acestora, pentru a putea stabili CMA pentru substanța chimică poluantă.

Un al doilea aspect, care de fapt reprezintă un criteriu important în stabilirea normelor sanitare a substanțelor chimice poluante din sol este reprezentat de influența pe care substanța chimică poluantă o exercită asupra florei microbiene telurice, floră care ia parte directă la procesele de biodegradare. Distrugerea acestei flore este de natură a împiedica procesele de autopurificare a solului, având astfel o valoare deosebită în stabilirea de CMA. Cercetarea acestei acțiuni se desfășoară în mod experimental prin punerea în contact a speciilor microbiene autopurificatoare izolate din sol cu substanța chimică poluantă în concentrații variabile. Și în acest caz structura mecanică a diferitelor soluri, cantitatea de apă

din sol, temperatura mediului înconjurător, au importanță deosebită. Cel mai frecvent, cercetarea se face pe germeni psihrofili (care se dezvoltă la temperatură în jur de 20°C), în mod deosebit urmărindu-se acțiunea substanței chimice poluante asupra florei nitrificatoare care ia parte la procesele oxidative de transformare a amoniacului în nitrați (nitrococul nitrosomonas) și a nitriților în nitrați (nitrobacilul nitrobacter). Dar tot atât de bine poate fi urmărit acest proces și prin influența diferitelor concentrații de substanță chimică poluantă asupra florei microbiene care participă la descompunerea primară fie ea aerobă sau anaerobă.

Acest criteriu de normare a CMA pentru substanțele chimice poluante din sol de fapt face trecerea între indicatorii direcți de poluare și cei indirecți.

3.4.2. INDICATORI INDIRECȚI

Indicatorii indirecți de poluare chimică a solului, sunt de fapt elemente chimice care nu sunt nocive prin ele însele asupra sănătății omului, dar a căror prezență în sol denotă sau arată prezența unor elemente nocive, nu numai de natură chimică, dar și biologică (germeni patogeni, paraziți intestinali, fungi și alții).

Ca indicatori indirecți de poluare a solului se pot folosi diverși produși intermediari (amoniac, nitriți, hidrogen sulfurat) sau chiar produși finali (nitrați, fosfați, sulfați) ai substanțelor organice poluante. Cel mai utilizat indicator pentru poluarea organică a solului este însă azotul sub diferitele lui forme și în special azotul organic teluric. Această formă de azot reprezintă forma cea mai avansată de degradare, fapt pentru care valoarea sa raportată la azotul organic total din sol constituie un indicator prețios care este cunoscut sub denumirea de cifra sanitară sau indicele lui Hlebnicov.

Raportul $\frac{\text{N organic teluric}}{\text{N organic total}}$ este totdeauna subunitar, deoarece numai o parte a azotului din sol trece în azot teluric, dar cu cât această parte este mai mare, cu cât este mai aproape de unitate cu atât solul poate fi considerat mai curat. Astfel, sub 0,70 arată un sol poluat, între 0,70 și 0,85 poluare medie, între 0,85—0,95 poluarea redusă și peste 0,95 sol curat (nepoluat).

3.5. ASANAREA ȘI PROTECȚIA SANITARĂ A SOLULUI

Pe baza indicatorilor de poluare arătați mai sus, în cazul solurilor constatate poluate, se pot lua o serie de măsuri de depoluare sau de salubrizare, cunoscute sub numele de asanarea solului. Asanarea solului reprezintă ansamblul de măsuri necesare pentru readucerea solului poluat la condiții igienice. Aceasta se poate realiza, în primul rând, prin îndepărtarea mecanică a excesului de poluanți și realizarea în acest fel a unor condiții favorabile de autopurificare.

În cazul solurilor umede, îmbibate cu apă a căror capacitate de autopurificare este redusă se poate utiliza operaţia de drenare sau îndepărtare a excesului de apă. Locul acesteia va fi luat de aer care va favoriza procesele aerobe de degradare mult mai rapide şi mai complete. Tot pentru favorizarea pătrunderii aerului în sol, acesta poate fi arat, mijloc prin care prin întoarcerea straturilor de sol şi aşezarea lor mai afânată, se permite o mai bună aerare şi autopurificare.

Cu toate aceste metode însă, salubritatea solului este o operaţie dificilă şi nu totdeauna salutară. Pentru aceasta este preferabil să se protejeze solul faţă de eventualele poluări şi în primul rând faţă de poluarea cu reziduuri.

3.5.1. ÎNDEPĂRTAREA REZIDUURILOR SOLIDE

Reziduurile solide sunt constituite din resturile sau deşeurile care rezultă din activitatea omului şi care nu se dizolvă în apă şi nu sunt purtate sau transportate de apă.

O clasificare a reziduurilor este dificil de făcut datorită marii lor heterogenităţi. Totuşi, luând în considerare proveniența lor, reziduurile solide pot fi clasificate în:

— *reziduuri menajere* rezultate din activitatea zilnică a omului în locuinţe sau localuri publice. Cantitatea lor este în continuă creştere; O.M.S. arată că anual cantitatea acestor reziduuri creşte cu 2—3%. Compoziţia lor este foarte diversă, dar în mare parte este dominată de resturi alimentare, sticle, hârtie, mase plastice, ambalaje etc. Principalul pericol reprezentat de aceste reziduuri constă din conţinutul lor bogat în substanţe organice naturale şi sintetice;

— *reziduurile industriale* rezultate din diversele activităţi de producţie sau din construcţii, cuprind atât materii brute cât şi materii finite sau semifinite. Tot aici poate fi încadrat şi sterilul rezultat din exploatările miniere, uneori în cantitate foarte mare. În compoziţia lor intră substanţe organice (industria alimentară) dar mai ales substanţe chimice anorganice (industria chimică, siderurgică, metalurgică etc.). Principalul pericol este reprezentat de conţinutul lor în substanţe toxice;

— *reziduurile zootehnice* rezultate din creşterea şi întreţinerea animalelor sunt formate din dejecte, furaje, aşternut etc. Cantitatea lor este deosebit de mare, iar compoziţia lor este dominată de substanţele organice, la care se pot adăuga şi unele substanţe chimice ca: biostimulatori, pesticide, antibiotice etc. Principalul lor pericol constă în diseminarea substanţelor organice poluante;

— *reziduurile radioactive* rezultate ca urmare a folosirii izotopilor radioactivi în diferite domenii ale industriei, agronomiei, zootehniei, medicinii, cercetărilor ştiinţifice etc. Pericolul lor este reprezentat, mai ales, de conţinutul lor în radionuclizi cu viaţă lungă şi activitate mare.

Dat fiind pericolul pe care toate aceste reziduuri îl reprezintă pentru sănătatea populaţiei, aşa cum dealtfel s-a arătat anterior, ele trebuie colectate, îndepărtate şi neutralizate.

Colectarea reziduurilor solide se realizează chiar la locul lor de producere. Astfel, reziduurile menajere se colectează în recipiente de mică capacitate, pentru a fi evacuate cât mai frecvent. De aici sunt depozitate pe platforme special amenajate pentru reziduuri sau în camere de colectare.

Reziduurile industriale sunt colectate la locul de producere în containere mari şi depozitate pe platforme existente în apropierea unităţilor industriale sau chiar în incinta acestora. În mod asemănător se colectează şi reziduurile zootehnice.

În fine, reziduurile radioactive sunt colectate în containere speciale, bine ecranate pentru a nu exercita acţiune nocivă asupra persoanelor din jur, unde se păstrează, funcţie de perioada de înjumătăţire şi de activitate, diferite perioade înainte de a fi evacuate.

Îndepărtarea reziduurilor colectate se realizează de asemenea, în funcţie de natura lor. Cele menajere vor fi îndepărtate zilnic sau cel mult la trei zile vara şi până la cinci zile iarna şi sunt transportate prin mijloace adecvate în afara localităţii în care s-au produs. Există şi posibilităţi de îndepărtare odată cu colectarea ca îndepărtarea la reţeaua de canalizare a localităţii, după o prealabilă mărunţire sau prin canale pneumatice construite fie pentru anumite clădiri (spitale, magazine), fie pentru mai multe clădiri.

Reziduurile industriale pot fi îndepărtate, fie împreună cu cele menajere (cum este cazul celor organice), fie independent de acestea, ca în cazul celor anorganice, mai ales că multe din aceste reziduuri pot fi reutilizate, constituind materii prime pentru diferite alte industrii. Reziduurile zootehnice sunt îndepărtate după o anumită perioadă de păstrare pe platforme, pentru a putea fi utilizate în agricultură ca îngrăşământ.

Reziduurile radioactive pot fi îndepărtate odată cu cele menajere sau industriale, dacă au activitate redusă şi numai după depăşirea timpului de înjumătăţire sau numai după prealabilă tratare pentru cele care au activitate mare şi timp de înjumătăţire îndelungat.

Neutralizarea reziduurilor solide reprezintă ultima operaţie la care sunt supuse aceste reziduuri pentru a fi făcute inofensive. Aşa cum s-a arătat anterior reziduurile industriale pot fi refolosite în diferite scopuri; în marea lor majoritate conţinutul în substanţe utile este mare iar nocivitatea lor este astfel complet înlăturată. Cele care nu vor fi reutilizate ca atare, este bine să fie tratate înainte de îndepărtare, pentru a nu mai prezenta nici un pericol.

Reziduurile menajere pot fi neutralizate prin mai multe metode, din care cele mai folosite sunt: depozitarea controlată pe soluri anume destinate, compostarea şi incinerarea lor, metodă care devine din ce în ce mai utilizată. Desigur însă că şi aceste reziduuri pot avea o valoare economică, fapt pentru care anumite substanţe care pot fi refolosite ca: sticla, hârtia, metalele etc., trebuie să fie colectate separate înainte de ardere sau compostare.

În fine, reziduurile radioactive pot fi îngropate în sol, aruncate în mări şi oceane, în zone special alese sau trimise în spaţiul cosmic.

3.5.2. ÎNDEPĂRTAREA REZIDUURILOR LICHIDE

Reziduurile lichide sunt formate din resturile care se dizolvă în apă şi ca atare pot fi purtate sau transportate de apă. Ele mai poartă denumirea de ape reziduale sau uzate.

Clasificarea reziduurilor lichide urmăreşte, în mare, acelaşi principiu ca şi pentru cele solide şi anume originea lor. Astfel, reziduurile lichide pot fi:

— reziduuri sau *ape reziduale comunale* provenite din locuinţe şi diverse instituţii publice (spitale, restaurante, şcoli, hoteluri, băi spălătorii, magazine etc.). Volumul lor este egal cu cel al apei potabile furnizată populaţiei, iar compoziţia lor este dominată de substanţele organice eliminate prin dejecte sau rezultate din diverse activităţi gospodăreşti;

— reziduurile sau *apele reziduale industriale* produse ca urmare a folosirii apei în diferitele procese tehnologice industriale sau pentru curăţirea maşinilor şi răcirea acestora. Volumul lor este variabil de la o industrie la alta, iar în compoziţie pot conţine substanţe: organice, radioactive, chimice diverse etc.;

— reziduurile sau *apele reziduale meteorice* rezultate din apele care cad sub formă de ploi sau zăpezi şi care antrenează diverse impurităţi de pe sol; ele sunt cel mai frecvent bogate în suspensii.

Ca şi reziduurile solide şi apele reziduale trebuie colectate, îndepărtate şi neutralizate.

Colectarea apelor reziduale se realizează prin intermediul reţelelor de canalizare, care trebuie să fie astfel dimensionate, încât să culeagă toate apele reziduale rezultate în localităţi şi să le transporte, într-un timp cât mai scurt, pentru a nu se petrece procese de descompunere.

Îndepărtarea reziduurilor lichide se realizează atât pe sol, pe aşa numitele câmpuri de asanare, puţin folosite astăzi, cât mai ales în apele de suprafaţă. Îndepărtarea lor în apă poartă numele de deversare şi nu poate fi realizate decât cu respectarea anumitor condiţii sanitare în care se ia în considerare folosinţa sau utilizarea apelor în care se devarsă. Uneori ele pot fi îndepărtate şi în apele subterane, dar numai în cazul când aceste ape nu sunt folosite pentru băut şi când volumul apelor reziduale este mic. În fine, în ultimul timp, dat fiind valoarea lor economică ca îngrăşământ pot fi folosite în irigare, dar numai după tratarea prealabilă şi neutralizarea pericolului pe care, în starea lor naturală îl pot reprezenta pentru sănătatea oamenilor.

Neutralizarea reziduurilor lichide mai poartă denumirea de epurare. Epurarea se aplică în toate cazurile când apele reziduale nu pot fi deversate, datorită folosinţei apelor de suprafaţă, precum şi, aşa cum s-a arătat, în cazul folosirii lor pentru irigări.

Epurarea apelor reziduale constă în aplicarea mai multor metode, din care cele mai frecvente sunt:

— metodele fizice ca sedimentarea şi îndepărtarea substanţelor mai grele decât apa şi flotaţia sau îndepărtarea celor cu densitate mai mică ca a apei;

— metodele chimice ca neutralizarea acizilor cu baze şi invers sau precipitarea diverselor elemente şi scoaterea lor din apă prin: decantare, filtrare, centrifugare, schimbători de ioni etc.;

— metode biologice de utilizare a microorganismelor aplicabile, în special, pentru apele reziduale bogate în substanţe organice ca iazurile sau lacurile special amenajate sau trecerea lor prin filtre speciale, în care substanţele organice sunt reţinute şi supuse atacului diferitelor microorganisme. În fine, o metodă deosebit de eficientă este folosirea nămolului activ sau a sedimentului rămas după decantare şi care este îmbogăţit cu o floră aerobă dezvoltată prin barbotarea de aer în timpul decantării iniţiale.

Prin toate aceste metode poluarea solului poate fi prevenită şi ca atare şi acţiunea sa nocivă asupra sănătăţii populaţiei. În toate cazurile însă este necesară cunoaşterea nivelurilor de poluare a solului prin utilizarea diverselor metode fizice sau chimice, aşa cum se va arăta mai jos.

3.6. RECOLTAREA PROBELOR DE SOL PENTRU ANALIZĂ

Recoltarea solului pentru analiză este o operaţie foarte importantă de care depinde, în mare măsură, exactitatea rezultatelor.

Probele de sol se recoltează în structură naturală şi în structură artificială. Recoltarea solului în structură naturală, aşa cum este solul aşezat în natură, interesează în special pe agrotehnicieni, în timp ce recoltarea probei de sol în structură artificială se foloseşte în cercetările de laborator şi se poate realiza mai uşor.

Pentru cercetarea igienico-sanitară, probele de sol se recoltează în structură artificială până la adâncimea de 1 m, sau mai mult, în funcţie de natura solului şi de caracteristicile poluantului urmărit.

Suprafaţa de sol care trebuie cercetată se stabileşte prin delimitarea unei parcele suprinse între 25—250 m², pe care se fixează punctele de recoltare conform fig. 16.

Probe individuale de sol se recoltează foarte rar, deoarece este greu de stabilit gradul de poluare a solului prin analiza unei singure probe. În general, recoltările de sol fac pe probe medii obţinute din mai multe prelevări individuale omogenizate bine.

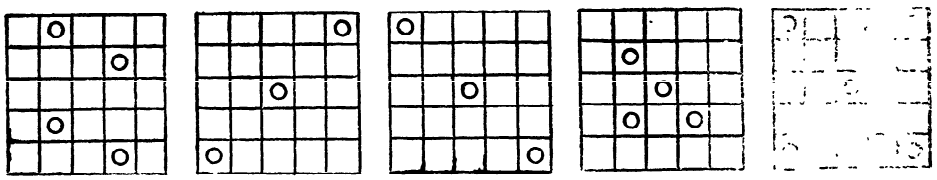


Fig. 16 — Fixarea punctelor pentru recoltarea solului.

3.6.1. INSTRUMENTE UTILIZATE ÎN RECOLTAREA SOLULUI

Pentru recoltarea solului în structură artificială se folosesc fie sonde de diferite tipuri în funcție de adâncimea la care dorim să efectuăm recoltarea și de natura solului, fie casmale sau lopeți cu care se sapă un șanț până la adâncimea dorită de unde se recoltează apoi proba de sol (fig. 17).

Pentru recoltarea solului de la suprafață, se folosesc spatule de metal cu ajutorul cărora se raclează suprafața solului.

Solul se recoltează în recipiente de sticlă sau polietilenă cu gâtul larg și închidere ermetică, spălate în prealabil cu amestec sulfocromic (cele din sticlă) sau cu detergenți (cele din polietilenă). Se clătesc bine cu apă de robinet, apă distilată și bidistilată și apoi se usucă.

3.6.2. RECOLTAREA PROBELOR DE SOL

Recoltarea solului de la suprafață se efectuează după o prealabilă îndepărtare a prafului, rădăcinilor, frunzelor sau a altor reziduuri ce se găsesc pe suprafața solului. Adâncimile care se recomandă pentru recoltarea solului sunt: pentru islazuri în contact cu ape reziduale, 5 cm; pentru suprafețe arabile legumicole tratate cu ape reziduale, 20 cm; pentru soluri cu puncte contaminate când există bănuiala unei impurificări, 1 m. Prelevări la adâncimi mai mari sunt necesare la contaminările masive sau la solurile extrem de permeabile.

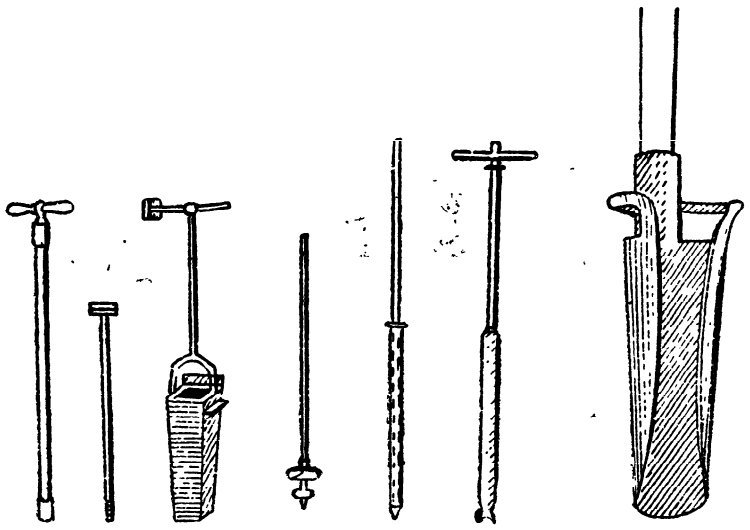


Fig. 17. — Dispozitive de recoltare a probelor de s l.

3.6.3. FRECVENȚA RECOLTĂRILOR

Frecvența prelevărilor de sol este în funcție de scopul cercetării (dacă se urmărește autopurificarea și igienizarea unui sol contaminat, sunt necesare recoltări multiple la diferite etape). Etapele de recoltare se fixează în funcție de viteza proccselor care au loc în sol.

De asemenea, condițiile meteorologice impun frecvența recoltărilor deoarece acestea implică o modificare în populația microbiană a solului.

3.6.4. TRANSPORTUL ȘI PĂSTRAREA PROBELOR

Probele de sol recoltate trebuie să fie însoțite de o fișă de recoltare, care trebuie să cuprindă:

— data când s-a făcut recoltarea;
— localitatea și denumirea locului de unde s-a recoltat;
— adâncimea la care s-a făcut recoltarea;
— precipitațiile atmosferice în ziua recoltării;
— scopul analizei;
— numele și calitatea celui care a făcut recoltarea;
— felul poluării la care a fost supus solul.

Probele recoltate trebuie ferite de acțiunea razelor solare în timpul transportului și păstrate la frigider cel mult 24 de ore pentru unii indicatori care se modifică în timp cum ar fi: azotul, amoniacul, nitrații, nitriții, umiditatea etc. Pentru poluanții anorganici sau de altă natură care au o persistență mai mare în sol, analiza se efectuează pe probe de sol uscat la temperatura camerei.

Pentru uscarea solului la temperatura camerei, se întind foi de material plastic pe suporturi sau mese și apoi se pune solul fărămițat pe cât e posibil într-un strat nu prea gros într-o încăpere ferită de poluări suplimentare.

3.7. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI MECANICE ALE SOLULUI

Pregătirea probelor de sol pentru determinarea proprietăților fizice și mecanice se efectuează, fie pe solul ca atare, proaspăt fie uscat în prealabil la temperatura camerei în funcție de parametrii pe care-i urmărim.

3.7.1. DETERMINAREA MĂRIMII GRANULELOR DE SOL

Mărimea granulelor de sol condiționează proprietățile fizice și chimice ale solului și se apreciază capacitatea de filtrare a solurilor stropite cu ape reziduale. Gradul de dispersie a granulelor de sol depinde de natura

— respectiv duritatea rocii mame din care provine şi de durata factorilor de solificare. Uu sol cu o granulometrie mare este permeabil pentru apă şi aer şi sărac în substanţe chimice. Acest sol se încălzeşte şi se răceşte uşor, în timp ce solul format din granule mici este greu permeabil pentru apă şi aer şi se încălzeşte greu. Datorită unei suprafeţe mari de conatct între apă, aer, gaze şi diferite substanţe chimice au loc numeroase reacţii şi ca urmare este bogat în substanţe chimice. În sol mărimea particulelor este diferită. Permeabilitatea solului este determinată de raportul procentual al diferitelor mărimi a particulelor. Se consideră că un sol are o permeabilitate bună, dacă fracţiunea granulelor celor mai fine reprezintă 10% din greutatea totală.

Pentru realizarea unei permeabilităţi bune a solului s-a constatat că granulele cu mărimea între 0,2—0,5 mm este cea eficientă. La dimensiuni mai mici de 0,2 mm capacitatea de filtrare a solului este prea lentă, iar la valori peste 0,5 mm nu se poate obţine o repartiţie uniformă a apei în sol.

Determinarea mărimii granulelor din sol se poate face prin mai multe metode, dar cele mai obişnuite sunt metoda sitelor şi metoda sedimentării.

3.7.1.1. DETERMINAREA MĂRIMII GRANULELOR DE SOL PRIN METODA SITELOR

Principiul metodei: se separă particulele de sol prin cernere după diametru, greutate şi formă.

Material necesar: site de diferite dimensiuni (între 10—0,1 mm) (fig. 18)

Modul de lucru: se cântăresc 100 g sol uscat la temperatura camerei şi se cerne prin setul de site. Particulele cu dimensiuni mari rămân în sitele superioare, iar cele cu dimensiuni mici sunt reţinute în site cu diametrul până la —0,1 mm. Se cântăreşte cantitatea de sol rămasă în fiecare sită şi rezultatul se exprimă procentual. În general, prin această metodă se obţine o eroare de 2—3% dar, cu toate acestea, este metoda cea mai folosită pentru determinarea particulelor mari de 0,1 mm.

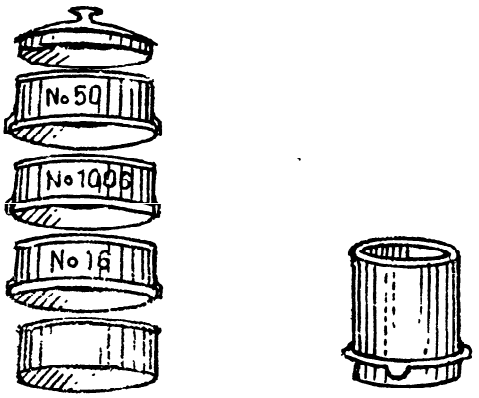


Fig. 18. — Set de site de diferite dimensiuni.

3.7.1.2. DETERMINAREA MĂRIMII GRANULELOR DE SOL PRIN METODA SEDIMENTĂRII

Principiul metodei: particulele de sol sunt separate după viteza de cădere într-o coloană liniştită de lichid.

Material necesar:

— aparatul Kühn este compus dint-un cilindru de sticlă înalt de 30 cm şi cu un diametru de 8,5 cm. La o înălţime de 5 cm de la fundul cilindrului, se află un orificiu pe unde se scurge apa cu particulele de sol care plutesc. Acest orificiu se astupă cu un dop de cauciuc (fig. 19)

Modul de lucru: se cântăresc 50 g sol trecut prin sita de 2 mm. Se introduce într-o capsulă de porţelan şi se adaugă o cantitate de apă distilată ca să-l acopere bine. Se fierbe timp de două ore, amestecând din timp în timp cu o baghetă de sticlă pentru a nu lăsa să se usuce particulele de sol pe pereţii capsulei. Dacă e cazul se mai adaugă şi apă.

După fierbere şi răcire se trece conţinutul din capsulă cantitativ în cilindrul Kühn fără a depăşi înălţimea de 20 cm de la baza orificiului de scurgere. Se amestecă bine conţinutul aparatului într-o direcţie timp de circa 1 minut, cu ajutorul unei baghete şi înainte de a scoate bagheta, se amestecă de câteva ori şi în sens contrar, spre a tempera vârtejul din lichid. Se scoate bagheta şi se lasă cilindrul în repaus timp de 10 minute, pentru separarea particulelor cu diametrul sub 0,02 mm. În acest timp grăunciorii de sol care cad cu o viteză mai mare de 20 cm în 10 minute, trec de orificiul de scurgere şi se depun pe fundul cilindrului, iar cei mai mici de 0,02 mm plutesc în masa lichidului.

După exact 10 minute se scoate dopul de la orificiul lateral al cilindrului şi se lasă să se scurgă lichidul împreună cu particulele ce se află în suspensie.

Se umple din nou cilindrul cu apă până la semn (20 cm), se amestecă bine cu bagheta şi se lasă apoi 10 minute, după care se dă iarăşi drumul lichidului să se scurgă.

Se repetă operaţia aceasta până când, după cele 10 minute de repaus apa din cilindru rămâne clară, fără particule n suspensie. Aceasta se

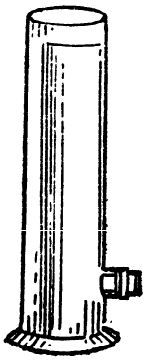


Fig. 19. — Aparatul Kuhn.

poate observa dacă scurgem lichidul din acest cilindru într-o eprubetă şi îl comparăm cu o altă eprubetă identică, care conţine apă distilată.

Particulele de sol care s-au depus pe fundul cilindrului le trecem cantitativ într-o capsulă, se lasă să decanteze şi eliminăm apa limpede. Capsula se pune pe o baie de nisip să se usuce, apoi se lasă 24 de ore în aer liber pentru a absorbi vaporii de apă din atmosferă şi se cântăreşte:

Calculul: g sol levigabil* = A—B.

A = cantitatea de sol introdusă în cilindru;

B = cantitatea de sol rămasă în cilindru după spălare.

Conţinutul capsulei după evaporare, se poate separa după dimensiuni cu ajutorul sitelor între 1; 0,5; 0,2 şi 0,1 mm.

Cantitatea rămasă pe fiecare sită se cântăreşte şi se raportează procentual.

Rezultatul examenului granulometric al solului, se poate prezenta după modelul mai sus prezentat (Tabelul IX).

Tabelul IX

Caracterizarea solului în funcţie de granulometrie

Denumirea fracţiunii	*Diametrul mm*	*Greutatea în g*	*Procente*
Pietre	> 5		
Pietriş mare	3—5		
Pietriş mic	2—3		
Nisip foarte mare	1 —2		
Nisip mare	0,5 —1		
Nisip mijlociu	0,2 —0,5		
Nisip fin	0,1 —0,2		
Nisip foarte fin	0,02—0,1		
Sol levigabil	<0,02		
Total		g	100%

Observaţii: metoda sedimentării se foloseşte pentru determinarea particulelor mai mici de 1 mm diametru.

3.7.2. DETERMINAREA PERMEABILITĂŢII SOLULUI

Permeabilitatea solului este proprietatea fizică a acestuia de a lăsa să se înfiltreze apa în profunzime şi depinde de mărimea granulelor de sol şi anume, cu cât acestea vor fi mai mari, cu atât vor lăsa printre ele mai multe spaţii şi în consecinţă pământul va fi mai permeabil. În cazul granulelor mici se formează spaţii strâmte prin care apa pătrunde mai greu iar pământul va fi mai puţin permeabil sau chiar impermeabil.

* sol levigabil este solul cu dimensiunea particulelor mai mică de 0,02 mm.

Natura granulelor de sol influenţează, de asemenea, permeabilitatea solului; astfel, nisipul lasă să se înfiltreze uşor apa prin el, în timp ce argila având o adeziune mare va lăsa apa cu greu să se înfiltreze, iar humusul deşi are adeziune mare pentru apă, din cauză că aglutinează grăunciorii, dă naştere la o structură de agregate favorabilă permeabilizării apei.

Principiul metodei: se măsoară cantitatea de apă înfiltrată printr-o coloană de sol într-un anumit timp.

Material necesar — tubul lui Wolff — este un tub lung de 25 cm cu o secţiune pătrată, care are latura de 3 cm şi se termină la partea de jos printr-o prelungire în formă de pâlnie (fig. 20).

Modul de lucru: în prelungirea tubulară a pâlniei se introduce vată, iar în forma de pâlnie se pune pietriş sau nisip mare. Apoi se introduce solul pe care dorim să-l cercetăm până la o înălţime de 16 cm. Se toarnă apă până la o înălţime de 8 cm, menţinând acest nivel cât mai constant. Se fixează tubul la un stativ, iar la partea inferioară se pune un cilindru gradat în care se prinde filtratul. În momentul când apa începe să picure în cilidru, notăm timpul şi urmărim filtrarea apei prin sol timp de o oră.

Rezultatul se exprimă în număr de cm^3 de apă filtrată într-o oră. Interpretarea rezultatelor se face prin comparare pe diferite soluri.

Observaţii: este de preferat să se folosească tuburi de formă circulară şi nu în muchii, deoarece aşezarea solului nu se face uniform în acestea din urmă.

3.7.3. DETERMINAREA CAPILARITĂŢII SOLULUI

Prin capilaritatea solului se înţelege înălţimea la care ajunge şi viteza cu care se urcă apa de jos în sus. Ascensiunea capilară depinde de mărimea particulelor de sol, de natura lor, de calibrul spaţiului lacunar etc. Cu cât solul are granulele mai mici, cu atât capilaritatea este mai mare; apa se va ridica mai încet dar la o înălţime mai mare decât într-un sol cu granule mari în care apa se ridică repede dar la o înălţime mai mică.

Principiul metodei: determinarea înălţimii la care se ridică apa într-un anumit timp.

Materialul necesar: un tub de sticlă cu o lungime de 100 cm şi cu un diametru de 2 cm legat cu tifon la extremitatea inferioară. Se poate folosi şi un set de tuburi în care se pun soluri diferite (fig. 21)

Modul de lucru: tubul de sticlă se umple cu sol şi se fixează la un stativ. Capătul inferior se scufundă într-un vas cu apă până la înălţimea de 1—2 cm. Nivelul apei din vas trebuie menţinut cât mai constant posibil. Se urmăreşte nivelul de ridicare a apei în tub într-un anumit timp. Se măsoară înălţimea coloanei de apă şi rezultatul se exprimă în cm/oră sau cm/24 de ore.

Interpretarea rezultatului se face prin compararea cifrelor obţinute pe diferite soluri.

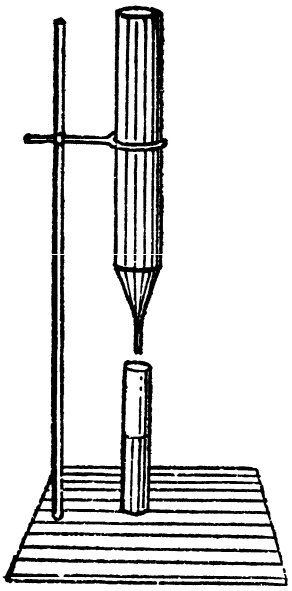


Fig. 20 — Tubul lui Wolff.

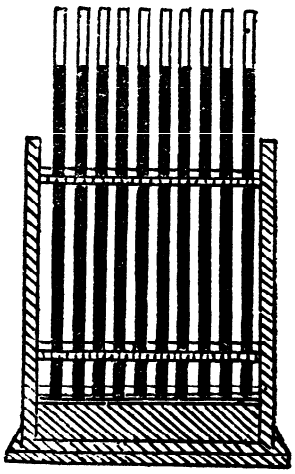


Fig. 21. — Tuburi pentru determinarea capilarității solului.

3.7.4. DETERMINAREA TEMPERATURII SOLULUI

Temperatura solului reprezintă unul din factorii importanți pentru activitatea viețuitoarelor din sol, al cărui optim este între 25—35°C. În general, temperatura solului este sub aceste limite, iar activitatea biologică crește cu creșterea temperaturii.

Temperatura se determină în „situ" cu ajutorul unor termometre speciale numite geotermometre (termometru introdus într-un burghiu de fier). Burghiul care conține termometrul este introdus în sol la adâncimea dorită ; se lasă câteva minute, iar temperatura se citește pe o scală la suprafața solului, direct în grade Celsius.

3.7.5. DETERMINAREA UMIDITĂȚII SOLULUI

Umiditatea sau conținutul în apă al solului, este cantitatea de apă care se află legată în mod fizic de pământ, în momentul când se face recoltarea și care se evaporă la 105°C.

Umiditatea solului depinde de climă, natura și înclinația solului și de vegetație. Alături de temperatură, umiditatea solului influențează, în mare măsură, activitatea biologică și deci posibilitatea de autopurificare.

Determinarea umidității se face în „situ" sau în sol recoltat. Pentru determinarea umidității în „situ" se utilizează metode radioactive de măsurare care folosesc sonde cu neutroni ce se înfig direct în sol sau metode conductometrice ai căror electrozi sunt introduși în sol, conductivitatea electrică fiind influențată de umiditate. Din cauza dificultății de obținere a aparatelor necesare, în practică se folosește metoda gravimetrică din sol recoltat.

3.7.5.1. DETERMINAREA UMIDITĂȚII SOLULUI PRIN METODA GRAVIMETRICĂ

Principiul metodei: solul se usucă la temperatură de 105°C până la greutatea constantă și apoi se cântărește. Diferența de greutate obținută înainte și după uscare, reprezintă umiditatea care se exprimă procentual.

Reactivi și material necesar:

— etuvă termoreglabilă;
— balanță analitică;
— fiolă de cântărire;
— exicator.

Modul de lucru: pentru determinarea umidității, solul se recoltează în vase care au închidere ermetică, pentru a nu se evapora apa în timpul transportului și se păstrează la frigider cel mult 24 de ore.

Se cântăresc cca 10 g sol într-o fiolă de cântărire în prealabil tratată și se introduce la etuvă la temperatura de 105°C timp de 4 ore cu capacul alături. Se scoate de la etuvă și se răcește în exicator 1/2 oră, după care se cântărește. Se introduce din nou în etuvă și se lasă încă 4 ore la temperatura de 105°C, iar după răcirea în exicator timp de 1/2 oră se cântărește. Dacă diferența dintre ultimele două cântăriri nu este mai mare de 4 unități la a patra zecimală (adică 0,4 mg), se consideră că proba a ajuns la greutate constantă. În cazul când diferența între ultimele două cântăriri este mai mare, fiola care conține proba de sol se introduce din nou în etuvă și se mai ține încă 4 ore la temperatura de 105°C. Se repetă operațiunea de cântărire și menținere la etuvă, până se obține greutatea constantă.

$$\text{Calcul} = \text{umiditate } \% = \frac{(A - B) \cdot 100}{g}$$

A = greutatea solului înainte de uscare în g;
B = greutatea solului după uscare la 105°C în g;
g = greutatea solului luat în lucru, în g.

Observații: pentru unele determinări chimice care se lucrează din sol uscat la aer, paralel cu efectuarea analizei se determină și umiditatea solului uscat la aer după metoda gravimetrică și care intervine la calcul ca un factor de corecție.

Factorul de corecție pentru umiditate se calculează după formula:

$$K = \frac{100}{100 - u}$$

u = umiditate %.

3.8. DETERMINAREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A SOLULUI

Componentele chimice din sol sunt determinate de natura solului, de compoziția rocilor, de structura acestora, precum și de activitatea biologică și biochimică ce are loc în sol. Conținutul substanțelor chimice din sol se reflectă în sursele de apă și în vegetația ce se cultivă pe suprafața solului. Prin consumul apei și vegetației de către populație, excesul sau carența acestor elemente chimice influențează negativ starea de sănătate a omului. Astfel, în zonele cu distrofie endemică tireopată s-a observat o carență de iod în sol și respectiv în apă și vegetație. De asemenea, nivelul scăzut al fluorului din sursele de apă ca și cel în exces se datorește prezenței acestui element în sol în concentrație scăzută sau sub o formă greu solubilă, precum și concentrației crescute, ceea ce are ca rezultat incidența crescută a cariilor dentare în rândul populației, respectiv a cazurilor de fluoroză dentară. Compoziția chimică a solului poate îmbogăți pânza freatică de apă în nitrați, prin solubilizarea acestora de către apa de infiltrație care pătrunde prin sol și se îmbogățește cu nitrați, aceștia având un grad mare de solubilitate. Excesul nitraților din alimente și apă este incriminat de apariția methemoglobinei la copiii sub vârsta de un an supuși unei alimentații artificiale.

În afară de componentele chimice care se datoresc calității solului, există numeroase substanțe chimice care îmbogățesc solul și care provin în urma poluării datorită activității omului. Substanțele poluante din sol sunt de natură organică și anorganică și care au efecte nocive asupra activității biologice din sol, încetinind sau inhibând procesele de autopurificare.

3.8.1. DETERMINAREA pH-ULUI DIN SOL

pH-ul solului este determinat de natura solului, de procesele biologice și chimice care au loc în sol, de vegetație, îngrășămintele care se folosesc, acizii minerali și organici, de bioxidul de carbon care rezultă în sol prin respirația vegetalelor, animalelor și descompunerea substanțelor anorganice sub acțiunea microorganismelor etc.

În timpul verii pH-ul solului solului este mai mic, ca urmare a activității crescute a microorganismelor care determină acumularea sărurilor minerale și organice din sol, iar în anotimpurile mai reci și bogate în precipitații pH-ul este mai crescut.

Reacția sau pH-ul solului este una din proprietățile fundamentale ale solului de a menține o concentrație activă a ionilor de hidrogen în soluțiile din sol.

Activitatea fizică, chimică și biologică a solului este direct influențată de reacția acestuia.

pH-ul solului se determină prin metoda electrometrică sau colorimetrică.

3.8.1.1. DETERMINAREA pH-ULUI DIN SOL PRIN METODA ELECTROMETRICĂ

Principiul metodei: activitatea ionilor de hidrogen creează o tensiune electrică datorită diferenței de potențial între un electrod specific care-și păstrează potențialul fix la o temperatură constantă (electrodul de calomel) și un alt electrod al cărui potențial se modifică în funcție de activitatea ionilor de hidrogen. Determinarea pH-ului constă în măsurarea acestei diferențe de potențial creată între cei doi electrozi.

Reactivi și material necesar: soluții tampon pentru verificarea aparatului (se pot prepara sau însoțesc aparatul):

— pH-metru cu electrozii necesari;
— pahare Berzelius de 100 cm³;
— agitator magnetic;
— clorură de potasiu (KCl) 0,1 N — se cântăresc 7,44 g clorură de potasiu și se introduc într-un balon cotat cu 1 000 cm³ cu câțiva cm³ de apă bidistilată. După dizolvarea completă se aduce cu apă bidistilată până la semn.

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol, la balanța tehnică, uscat la aer, mojarat și trecut prin sita de 2 mm și se introduce într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 50 cm³ soluție de clorură de potasiu (KCl) 0,1 N. Se agită timp de 15' cu un agitator magnetic, după care se lasă o oră în repaus pentru echilibrarea cu bioxid de carbon din aer. Folosirea aparatelor pentru determinarea pH-ului se face după instrucțiunile care însoțesc fiecare aparat. Înainte de introducerea electrolizor în suspensia de sol, proba de sol preparată ca mai sus, se agită din nou.

Se citește direct pH-ul, concentrația ionilor de hidrogen, din suspensia de sol.

3.8.1.2. DETERMINAREA pH-ULUI DIN SOL PRIN METODA COLORIMETRICĂ

Principiul metodei: unii indicatori au proprietatea de a-și modifica culoarea în funcție de concentrația ionilor de hidrogen cu care vin în contact.

Reactivi și material necesar: indicator universal de pH:

— comparator Hellige;
— indicator pentru diferite valori de pH;
— eprubete;
— centrifugă;
— discuri colorate.

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol uscat la aer, mojarat și cernut prin sita de 2 mm, se introduce într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 50 cm³ soluție de clorură de potasiu 0,1 N. Se agită timp de 15' cu un agitator magnetic. Se filtrează printr-o hârtie de filtru cu bandă albastră, aruncând primii 10—15 cm³ din filtrat. Dacă filtratul nu este

complet clar se centrifughează la 3 000 turații timp de 5—10'. Pentru a stabili domeniul pH-ului probei de sol se folosește o hârtie indicator de pH. După stabilirea aproximativă a pH-ului se măsoară 10 cm^3 din filtrat într-o eprubetă și se adaugă 0,5 cm^3 din indicatorul corespunzător domeniului de pH al probei și se agită. Se introduce eprubeta în orificiul din dreapta al aparatului Hellige. Într-o altă eprubetă care se amplasează în lăcașul din stânga al aparatului Hellige, se introduc 10 cm^3 din filtrat. Se introduce în aparat discul potrivit domeniului de pH al probei și apoi se rotește discul, până ajunge la uniformitate de culoare. Se citește pH-ul pe disc.

Observații: metoda cea mai exactă pentru determinarea pH-ului este cea electrotermică. Metoda colorimetrică este supusă mai multor erori.

3.8.2. DETERMINAREA COMPONENȚILOR CHIMICI ANORGANICI DIN SOL

În afară de substanțele minerale proprii solului, solurile se pot îmbogăți în elemente anorganice datorită reziduurilor care sunt depuse pe el. Reziduurile solide, bogate în săruri minerale nu sunt compostabile și au ca rezultat îmbogățirea pânzei subterane de apă cu elemente minerale. Aceste elemente minerale le vom studia pe grupe de cationi și anioni.

3.8.2.1. GRUPA CATIONILOR

3.8.2.1.1. *Determinarea sodiului din sol*

Creșterea conținutului de sodiu, în urma tratării solului cu ape reziduale sau depozitare de reziduuri solide, influențează puternic descompunerea agregatelor de sol și înrăutățește premizele de autopurificare a solului.

Metoda fotometriei în flacără.

Principiul metodei: atomii de sodiu excitați de o flacără, emit radiații de o anumită lungime de undă a căror intensitate se determină fotometric.

Reactivi și material necesar:

— soluția etalon pentru sodiu: se cântărește 1,2717 g clorură de sodiu (NaCl) uscată în prealabil în etuvă la temperatura de 105°C timp de 24 de ore. Cantitatea cîntărită se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm^3, cu apă bidistilată. După dizolvare completă, se completează volumul până la semn cu apă bidistilată.

1 cm^3 din accastă soluție conține 0,5 $mgNa^+$;

— soluția tampon de radiație pentru sodiu: se saturează o soluție de clorură de calciu, clorură de magneziu și clorură de potasiu și apoi se filtrează.

Modul de lucru: 10 g sol uscat la aer majorat şi cernut prin sita de 1 mm se introduce într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 50 cm^3 apă bidistilată. Se agită timp de 15' cu un agitator magnetic. Se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră. Prima fracţiune din filtrat se aruncă.

Dacă este necesar, extractul apos de sol se dilucază cu apă, până ce concentraţia sodiului ajunge la 30 mg/dm^3 de extract de sol. În continuare se va proceda după schema redată mai jos în tabelul X.

Tabelul X

Scara de etalonare pentru sodiu

Numărul tuburilor		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Soluţie etalon	cm^3	0	0,1	0,25	0,5	1,0	—
Apă distilată	cm^3	25	24,9	24,75	24,5	24,0	—
Extract de sol	cm^3	—	—	—	—	—	25
Soluţie tampon	cm^3	1	1	1	1	1	1
Conc. Na^- pe probă	µg	0	50	125	250	500	×

După fiecare adăugare de reactivi se agită tuburile şi apoi se fac citirile la flamfotometru la lungimea de undă de 585 nm după ce s-a reglat transmisia maximă a aparatului folosind tubul 5. Din valorile obţinute pentru tuburile 2—6 se scade valoarea tubului 1 (martor). Cu extincţiile obţinute pentru fiecare concentraţie se trasează o curbă, iar valoarea obţinută pentru probă se interpelează pe curbă şi se obţine concentraţia X corespunzătoare extractului de sol luat în lucru exprimat în µg Na^+.

Calcul: mg Na^+/1 g sol uscat la 105°C $= \frac{C \cdot D \cdot K}{g \cdot 1000}$

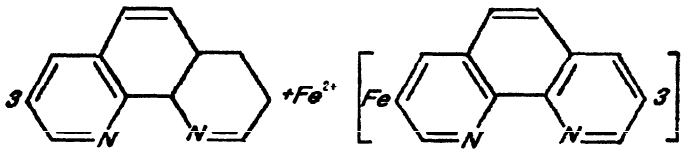
C = concentraţia ionului de Na^+ în proba de extract de sol luată în lucru în µg;
D = factorul de multiplicare pentru a calcula concentraţia sodiului în extractul total de sol;
K = factor de corecţie pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în g.

3.8.2.1.2. DETERMINAREA FIERULUI DIN SOL

Ionii de fier ajunşi în sol din reziduurile ce se elimină pe sol, la început se prezintă sub formă de flocoane, iar din cauza umezelii şi a reacţiilor de oxidoreducere care au loc, precum şi a scăderii pH-ului solului, fierul trece sub formă solubilă. Ionii de fier dizolvabili se găsesc, în general, sub formă de bicarbonaţi sau complexe metal-organice legaţi de molecule organice mici. Această formă de fier poate pătrunde în apele de profunzime, determinând creşterea acestui element în sursele de apă.

Metoda colorimetrică de determinare a fierului cu ortofenantrolină.

Principiul metodei: ionii de fier bivalent reacţionează cu ortofenantrolina cu care formează o coloraţie roşie.



1,10 orto-fenantrolină *Complex colorat fier-fenantrolină*

Reactivi şi material necesar:

— reactivul Morgan: (acetat de sodiu şi acid acetic cu pH = 4,8); se cântăresc 100 g acetat de sodiu ($NaCH_3COO \cdot 3H_2O$) şi se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm³, cu apă bidistilată (circa 500 cm³ apă bidistilată). Se introduc în balon 30 cm³ acid acetic conc. şi se completează apoi volumul până la semn cu apă bidistilată;

— clorhidrat de hidroxilamină 10%;

— ortofenantrolină 0,1%;

— soluţia etalon stoc pentru fier: se cântăresc 0,1404 g sare Mohr [$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$] care se dizolvă în cca 10 cm³ apă distilată într-un balon cotat de 100 cm³. Se adaugă 3 cm³ H_2SO_4 conc. şi se completează la semn cu apă bidistilată;

1 cm³ din această soluţie conţine 0,2 mg Fe;

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 20 de ori cu reactiv Morgan.

1 cm³ din soluţia de lucru conţine 0,010 mg Fe.

Modul de lucru: se cântăresc 20 g sol uscat la aer şi mojarat, se introduc într-un pahar Berzelius peste care se adaugă cca 1 g cărbune activ şi 50 cm³ reactiv Morgan. Se agită timp de 30' cu un agitator magnetic. Se filtrează apoi printr-o hârtie de filtru cu bandă albastră. Se iau din filtrat 10 cm³ într-o eprubetă peste care se adaugă 0,5 cm³ soluţie de hidroxilamină şi 2 cm³ soluţie de ortofenantrolină. Se agită eprubetă după adăugarea fiecărui reactiv, apoi se lasă 15' să se dezvolte culoarea. Intensitatea culorii se citeşte la un spectrofotometru la lungimea de undă de 510 nm, în cuva de 1 cm drum optic faţă de o probă martor preparată din 10 cm³ reactiv Morgan, 0,5 cm³ hidroxilamină şi 2 cm³ soluţie de ortofenantrolină. Valoarea extincţiei se citeşte pe curba de etalonare preparată şi redată în tabelul XI.

Tabelul IX

Scara de etalonare pentru fier

Concentraţie Fe în probă	µg	*0*	*5*	*10*	*15*	*20*	*40*	*100*
Soluţie etalon de lucru	cm³	0	0,5	1,0	1,5	2 0	4,0	10,0
Reactiv Morgan	cm³	10	9,5	9,0	8,5	8,0	6,0	0
Hidroxilamină	cm³	câte 0,5 cm³						
Ortofenantrolină	cm³	câte 2,0 cm³						

Se agită fiecare eprubetă şi după 15' de repaus se citesc extincţiile la spectrofotometru în acelaşi condiţii ca proba. Cu valorile extincţiilor obţinute se trasează curba de etalonare.

$$\text{Calcul: mg Fe/g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot D \cdot K}{G \cdot 1000}$$

C = concentraţia în µg fier din proba colorimetrală;
D = factor de multiplicare pentru a calcula concentraţia fierului în extractul total de sol;
K = factorul de corecţie pentru umiditate;
G = cantitatea de sol luată în lucru în grame.

3.8.2.1.3. DETERMINAREA MANGANULUI DIN SOL

Manganul ca şi fierul are acelaşi implicaţii ca poluant pentru sol. Ionii de mangan reduşi la forma de mangan bivalent sunt solubili şi antrenabili în stratul de apă subteran.

Manganul se găseşte în scoarţa terestră în concentraţie destul de mare şi poate exista sub formă bivalentă până la cea heptavalentă. Cea mai mare parte din manganul din sol se găseşte sub formă de oxizi (MnO_2 şi Mn_2O_3) greu solubili în apă. O parte din manganul din sol poate exista înglobat în complecşi organici. Forma solubilă de mangan este cea bivalentă şi există în sol în funcţie de potenţialul redox şi aciditatea solului care favorizează această formă de mangan.

3.8.2.1.3.1. *Metoda colorimetrică prin oxidare la permanganat*

Principiul metodei: ionii de mangan din extractul de sol se oxidează cu periodat sau cu persulfat la permanganat, colorimetrabil.

$$2Mn^{2+} + 5\,IO_4^- + 3\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,IO_3^- + 6\,H^+$$

$$2\,Mn^{2+} + 5\,S_2O_8^{2-} + 8\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + 10\,SO_4^- + 16\,H^+$$

Reactivi şi material necesar:

— acetat de amoniu N (pH = 7) care conţine 0,3% hidrochinonă; se cântăresc 77 g acetat de amoniu (NH_4CH_3COO) şi 3 g hidrochinonă [$C_6H_4(OH)_2$] şi se trec cantitativ într-un balon de 1 000 cm³ cu apă bidistilată (aproximativ 600 cm³ apă bidistilată). Se ajustează pH-ul la 7 cu amoniac sau acid acetic, apoi se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;
— acid fosforic d = 1,71 (85%);
— acid azotic d = 1,40;
— perhidrol 30%;
— persulfat de amoniu;
— periodat de potasiu;
— acid sulfuric soluţie 5% w/v;
— sulfit acid de sodiu (bisulfit de sodiu) $NaHSO_3$;
— permanganat de potasiu;
— soluţie azotat de argint 0,5%;

— soluție etalon stoc pentru mangan: se cântăresc 0,2877 g permanganat de potasiu (uscat în prealabil la etuvă la 105°C timp de 4—5 ore) și se trece cantitativ într-un pahar Berzelius cu o soluție de acid sulfuric 5% (aproximativ 50 cm³). Se adaugă 0,5 g sulfit acid de sodiu ($NaHSO_3$) și se fierbe pe sită la o flacără potrivită până la eliminarea completă a bioxidului de sulf. După răcire, soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ cu apă bidistilată și se completează apoi la semn.

1 cm³ din această soluție conține 1 mg Mn^+;

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc diluată de 50 de ori cu apă distilată.

1 cm³ din această soluție conține 1 mg Mn^+;

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol uscat la aer și mojarat, se introdus într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 100 cm³ soluție de acetat de amoniu cu hidrochinonă, se agită cu un agitator magnetic timp de 30' apoi se filtrează printr-o hârtie de filtru Watman Nr. 1 sau bandă albastră.

Se iau 25 cm³ din filtrat și se introduc într-o capsulă sau pahar Berzelius și conținutul se evaporă la sec pe o baie de apă. Reziduul se încălzește până la îndepărtarea completă a acetatului de amoniu (nu mai fumegă). Se adaugă peste reziduul răcit 5 cm³ acid azotic conc. și 2 cm³ perhidrol, se acoperă cu o sticlă de ceas și se continuă încălzirea pe baia de apă încă 30' pentru îndepărtarea completă a substanțelor organice. Se continuă evaporarea până la sec a probei, descoperită. Reziduul se reia de 5 ori cu câte 5 cm³ apă bidistilată care se filtrează printr-un filtru cantitativ într-un tub colorimetric. Se completează până la 25 cm³ cu apă bidistilată. Se adaugă 2 cm³ acid azotic conc. 5 cm acid fosforic (85%) și 0,3 periodat de potasiu. Se agită tubul cu proba după adăugarea reactivelor și se introduce într-o baie de apă fierbinte unde se lasă timp de 10'. Proba se colorează în violet în prezența manganului. Se lasă să se răcorească și se citește existența la spectrofotometru la lungimea de undă de 525 nm în cuva de 1 cm drum optic față de o probă martor preparată din 25 cm³ apă bidistilată în care se adaugă 2 cm³ acid azotic conc., 5 cm³ acid fosforic și 0,3 g periodat de potasiu, iar în continuare se tratează ca și proba. Valoarea extincției obținute se interpretează pe curba de etalonare redată în tabelul XII.

Tabelul XII

Scara de etalonare pentru mangan

Concentrația în Mn a probei	*µg*	*0*	*10*	*20*	*40*	*100*	*150*	*200*
Soluția etalon de lucru	cm³	0	0,5	1	2	5	7,5	10
Apă bidistilată	cm³	25	24,5	24,0	23,0	20,0	17,5	15
Acid azotic conc.	cm³	câte 2 cm³						
Acid fosforic 85%	cm³	câte 5 cm³						
Periodat de potasiu	g	câte 0,3 g						

După agitarea fiecărui tub, se introduc într-o baie de apă încălzită timp de 10'. După răcire, se citesc extincțiile la spectofotometru în aceleași condiții ca și proba. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba de etalonare.

$$\text{Calcul: mg Mn/g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot D \cdot K}{g \cdot 1000}$$

C = concentrația în μg mangan găsită în proba colorimetrată.

D = factorul cu care se multiplică pentru a obține concentrația manganului în cantitatea totală a extractului de sol.

K = factor de corecție pentru umiditate.

g = cantitatea de sol luată în lucru, în grame.

Observații: în loc de periodat se poate folosi persulfat de amoniu. În acest caz trebuie îndepărtate clorurile din extractul de sol și se procedează astfel: după tratarea extractului de sol cu acid azotic și perhidrol se evaporă la sec și se adaugă 10 cm^3 apă bidistilată fierbinte, 1 cm^3 acid fosforic și 1 cm sol, azotat de argint 0,5%. Se agită ușor, apoi se lasă pe baia de apă încă 30'. Se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră. Se spală de 2—3 ori filtrul cu câte 2 cm^3 de soluție de acid sulfuric 5%. Se completează apoi volumul până la 25 cm^3 cu soluție de acid sulfuric 5%. Se adaugă 1 g persulfat de amoniu și proba se încălzește într-o baie până la 80° timp de 5'. Dacă coloratia probei are tentă roșcată în loc de violet, se acidulează cu câteva picături de acid sulfuric conc. până ce dispare nuanța roșiatică. Se răcește sub jet de apă și apoi se citește extincția la spectrofotometru în aceleași condiții ca și în cazul folosirii periodatului. Prin oxidarea cu persulfat, sensibilitatea este mai mare. În cazul când se folosește ca oxidant persulfatul, scara de etalonare se prepară în aceleași condiții ca și proba.

3.8.2.1.3.2. *Metoda spectrofotometrică cu absobție atomică (SAA)*

Principiul metodei: extragerea manganului cu un agent potrivit și determinarea directă cu SAA.

Reactivi și material necesar:

— soluția de acetat de amoniu N (pH = 7) (vezi metoda colorimetrică);

— reactiv Morgan (vezi determinarea fierului);

— hârtie de filtru Watman Nr. 1 sau bandă albastră;

— spectrofotometru cu absorbție atomică.

Modul de lucru: se cântăresc 25 g sol uscat la aer, mojarat și trecut prin sita de 2 mm, se introduce într-un pahar Berzelius de 200 cm^3 peste care se adaugă 100 cm^3 soluție acetat de amoniu sau reactiv Morgan. Se folosește de obicei soluția de acetat de amoniu N, deoarece reactivul Morgan are tendința de a coagula prin formarea carbonaților. Se agită cu un agitator magnetic timp de 30' și apoi se filtrează prin hârtia Watman nr. 1 sau filtru cu bandă albastră.

Filtratul este apoi aspirat direct în flacăra arzătorului spectrofotometrului cu absorbție atomică, pregătit pentru dozarea manganului, la lungimea de undă de 279,5 nm.

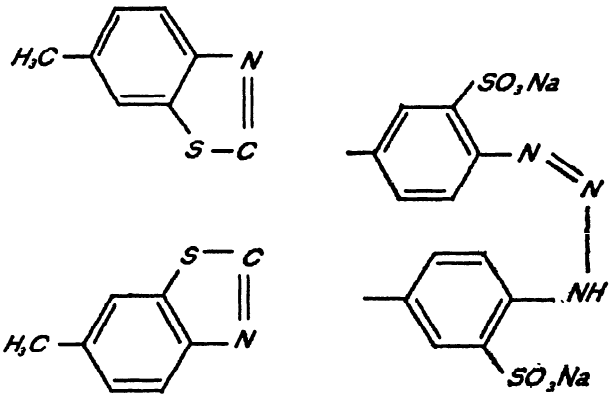
Scara de etalonare se prepară din soluția etalon de lucru diluată de 100 de ori cu soluție de acetat de amoniu (1 cm^3 din această soluție conține 10 μg mangan). Se prepară etaloane care să corespundă la 2, 4, 8, 12, 20 μg mangan/cm^3 cu soluție de acetat de amoniu N.

3.8 2.1 4. DETERMINAREA MAGNEZIULUI DIN SOL

Ionii de magneziu ca și cei de calciu sunt absorbții în sol prin reacreacții de schimb care se petrec la suprafața coloizilor organominerali. Având greutatea atomică mai mică, ionii de magneziu sunt reținuți mai slab în sol decât cei de calciu. Ei sunt antrenați în apele subterane, imprimând acestora caracterul de ape dure.

3.8.2.1.4.1. *Metoda colorimetrică cu galben de tiazol (titan)*

Principiul metodei: galbenul de titan cu formula:



având denumirea de bis-4,4' [metilbenzolatizo-(1,3)diazomino-benzen-(2,2')] disulfonat de sodiu, formează cu hidroxidul de magneziu coloidal un complex de absorbție colorat în roșu.

Reactivi și material necesar:

— soluție tampon de acetat cu pH-ul 4,8, după Morgan: se cântăresc 100 g acetat de sodiu ($NaCH_3—COO \cdot 3 H_2O$) și se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm_3 cu apă bidistilată (aproximativ 400 cm^3 apă). Se adaugă 30 cm^3 acid acetic glacial și se completează volumul până la semn cu apă bidistilată:

— soluție de galben de titan 0,05% se păstrează la rece și întuneric;

— cărbune activ (lipsit de magneziu);

— soluție de hidroxilamină 5%; se cântăresc 5 g hidroxilamină hidroclorică ($NH_2OH \cdot HCl$) și se trec într-un balon cotat de 100 cm^3 cu apă bidistilată. Se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;

— soluție de amidon 1%; se cântărește 1 g amidon solubil și se trece într-un pahar Berzelius. Se adaugă câte puțină apă bidistilată, ames-

tecând cu o baghetă până ce amidonul devine o pastă omogenă. Se adaugă apoi 50 cm³ apă bidistilată fierbinte, agitând continuu. Se mai fierbe 1—2′ până ce amidonul se dizolvă complet, apoi soluția fierbinte se filtrează printr-un filtru cu o porozitate medie. După răcire se adaugă încă 50 cm³ apă bidistilată.

Soluția de amidon se prepară zilnic:

— amestec reactiv pentru culoare: la 100 cm³ de amidon se adaugă 10 cm³ soluție de hidroxilamină 5% și 15 cm³ soluție de galben de titan 0,05%. Amestecul de reactivi se face extemporaneu;

— soluție de hidroxid de sodiu 2,5 N: se cântăresc 10 g hidroxid de sodiu (NaOH) și se dizolvă în 100 cm³ apă bidistilată;

— soluție etalon stoc pentru magneziu: se cântăresc 1,0135 g sulfat de magneziu ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) și se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ cu apă bidistilată; 1 cm³ din această soluție conține 1 mg Mg;

— soluția etalon de lucru se prepară prin diluarea soluției etalon stoc de 50 de ori cu soluția tampon de acetat;

1 cm³ din această soluție conține 0,02 mg Mg.

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol uscat la aer, mojarat și cernut prin sita de 2 mm (se pot elucra și pe solul umed care trebuie mărunțit) și se introduce într-un pahar Berzelius. Se adaugă 0,5 g cărbune activ (lipsit de magneziu) și 50 cm³ soluție tampon acetat. Se agită 15′ cu un agitator magnetic și apoi se filtrează prin hârtia de filtru cantitativă. Filtratul obținut se diluează în raport de 1 : 5 cu soluție tampon acetat, deoarece extractul de sol nu trebuie să conțină mai mult de 12 μg Mg/cm³. Din filtratul diluat se iau 10 cm³ și se introduc într-un balon cotat de 25 cm³ peste care se adaugă 10 cm³ amestec reactiv pentru culoare și 5 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu 2,5 N. Se agită după fiecare adăugare de reactivi, și apoi se lasă în repaus 15′ pentru dezvoltarea culorii. Intensitatea colorației se citește la spectrofotometru la lungimea de undă de 545 nm folosind cuva de 1 cm drum optic față de o probă martor preparată din 10 cm³ de soluție de tampon acetat și celelalte ingrediente ca și proba.

Extincția obținută se interpolează pe o scară de etalonare preparată și redată în tabelul XIII.

Tabelul XIII

Scara de etalonare pentru magneziu

Cong. Mg din probă	*μg*	*0*	*5*	*20*	*40*	*60*	*80*	*120*
Soluția etalon de lucru	cm³	0	0,25	1	2	3	4	6
Soluția tampon	cm³	10	9,75	9	8	7	6	4
Amestec de reactivi	cm³	câte 10 cm³						
Soluție de NaOH 2,5 N	cm³	câte 5,0 cm³						

După adăugarea fiecărui reactiv, tuburile se agită bine. Se lasă apoi în repaus 15' pentru dezvoltarea culorii și se citesc la spectrofotometru în aceleași condiții ca și proba. Cu valorile extincțiilor obținute pentru fiecare concentrație se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg Mg^{++}/1 g sol uscat la 105°C $= \frac{C \cdot D \cdot K}{g \cdot 1000}$

C = concentrația în μg magneziu din proba colorimetrică;
D = factorul cu care se multiplică pentru a afla concentrația în cantitatea totală de extract de sol;
K = constanta de corecție pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru în g.

3.8.2.1.4.2. Metoda prin spectrofotometrie cu absorbție atomică

Principiul metodei: extractele de sol sunt pulverizate în flacăra spectrofotometrului iar atomii de magneziu sunt absorbiți în flacără de aer-acetilenă la lungimea de undă de 285,2 nm.

Reactivi și material necesar:
— spectrofotometru cu absorbție atomică;
— lampă catodică pentru magneziu;
— soluții etalon (aceleași ca la metoda colorimetrică);
— reactiv pentru prepararea extractelor de sol (aceeași ca la metoda colorimetrică).

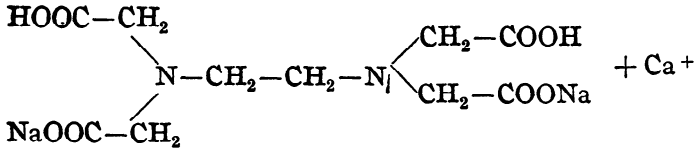
Modul de lucru: prepararea extractelor de sol se face la fel ca la metoda colorimetrică. Diluarea extractelor de sol se face în așa fel, încât să nu fie o concentrație mai mare de 10 μg magneziu/cm^3. Etaloanele pentru întocmirea scării se prepară din soluție etalon de lucru în așa fel încât să obținem concentrații între 0, 1, 2, 5, 7, 9, 10 μg magneziu cm^3. Etaloanele se prepară cu soluția tampon de acetat.

3.8 2.1.5. DETERMINAREA CALCIULUI DIN SOL

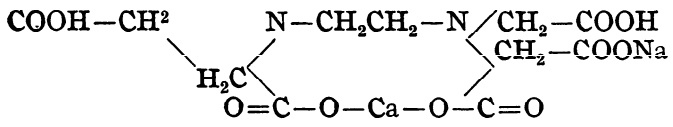
Ionii de calciu ca și magneziul sunt factorii care determină, în mare parte, duritatea apelor subterane. Din punct de vedere igienic, ionii de calciu din sol interesează în măsura în care ei pot fi înlocuiți cu alți ioni și antrenați în straturile subterane acvifere.

3.8.2.1.5.1. Metoda complexometrică pentru determinarea calciului din sol

Principiul metodei: ionii de calciu sunt extrași din sol cu o soluție de clorură de potasiu 1% și complexați cu o soluție de EDTA-N-Na_2 la pH = 12 în prezența indicatorului murexid.



Na_2—EDTA



Ca—EDTA

Reactivi şi material necesar:

— Complexon III (versenat), EDTA-Na_2 0,01 M, se cântăresc 3,7226 g sare de sodiu a acidului etilendiamintetra acetic (EDTA-Na_2) care se dizolvă în câţiva cm^3 apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 cm^3 apoi se completează până la semn cu apă bidistilată;

— soluţie de hidroxid de sodiu 2 N: se cântăresc 8 g hidroxid de sodiu (NaOH) şi se trec într-un balon cotat de 100 cm^3 cu apă bidistilată şi după dizolvare se completează la semn cu apă bidistilată;

— clorură de calciu: se cântăreşte la balanţa analitică 1 g carbonat de calciu ($CaCO_3$) uscat în prealabil la etuvă la 105°C timp de două ore şi apoi răcit în exicator. Se trece într-un balon de 1 000 cm^3 cu cantităţi mici de HCl 10% (picătură cu picătură) până la dizolvare completă. Se completează la semn cu apă bidistilată.

1 cm^3 din această soluţie conţine 0,4008 mg Ca;

— indicator murexid: se cântăresc 0,2 g murexid (purpurat de amoniu) şi 20 g clorură de sodiu (NaCl) şi se mojarează bine, până se face o pulbere fină; se foloseşte ca atare;

— clorură de potasiu soluţie 1%.

Modul de lucru: se cântăresc 5 g sol uscat la temperatura camerei, mojarat şi cernut prin sita de 2 mm. Se introduce solul într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 50 cm^3 soluţie de clorură de potasiu 1%. Se agită cu un agitator magnetic timp de o oră. Se filtrează extractul printr-o hârtie de filtru cu bandă albastră. Din filtrat se iau 5—10 cm^3 (în funcţie de concentraţia calciului, care nu trebuie să depăşească 10 mg în extractul de sol luat în lucru). Se diluează cu apă bidistilată până la 50 cm^3, se adaugă 1 cm^3 soluţie de NaOH 2 N şi aproximativ 0,1 g indicator murexid. Se titrează cu soluţie de complexon III până ce culoarea virează de la roz la roz violaceu.

Factorul soluţiei de complexon se determină din 10 cm^3 soluţie de clorură de calciu care se introduce într-un flacon Erlenmayer, se diluează cu apă bidistilată până la 50 cm^3, apoi se introduce 1 cm^3

soluție de hidroxid de sodiu 2 N și aproximativ 0,1 g murexid. Se titrează cu soluție de complexon până la virajul roz-violaceu.

$$f = \frac{10}{n}$$

n = cm^3 soluție de complexon folosiți la titrare.

Calcul: mg Ca^{2+}/1 g sol uscat la 105°C = $\frac{N \cdot f \cdot D \cdot K}{g}$

N = cm^3 soluție de complexon folosiți la titrarea extractului de sol luat în lucru;
f = factorul soluției de complexon 0,01 M;
D = factorul cu care se multiplică cantitatea de calciu găsită în extractul de sol luat în lucru pentru a calcula concentrația calciului în extractul total de sol;
K = factorul de corecție pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru în g.

3 8.2 1 6. DETERMINAREA AMONIACULUI DIN SOL

Amoniacul apare în sol în cursul procesului de autopurificare prin transformarea substanței organice cu conținut de azot sub acțiunea microorganismelor din sol.

Bacteriile amonificatoare nu sunt prea mult influențate de temperatură deoarece atât la temperaturi crescute (50—60°C), cât și la temperaturi scăzute (sub 10°C) activitatea acestor bacterii nu este modificată substanțial.

Se pare deci să acest proces în sol este determinat de speeii de microorganisme foarte diferite din punct de vedere al temperaturii optime de dezvoltare. De asemenea, activitatea bacteriilor amonificatoare nu este influențată nici de variații extreme de umiditate. Reacția acidă, ca și cea alcalină modifică condițiile pentru desfășurarea normală a procesului de amonificare.

Dintre compușii minerali ai azotului întâlniți în sol, amoniacul și nitrații au o mai mare stabilitate; nitriții ca formă intermediară între amoniac și nitrați, se găsesc mai rar în sol.

O concentrație crescută de azot amoniacal indică o impurificare recentă a solului.

Metoda de dozare a amoniacului din sol

Principiul metodei: amoniacul se extrage din sol cu o soluție de clorură de potasiu 1%, iar extractul de sol este supus distilării în prezența oxidului de magneziu.

Amoniacul se află în extractul de sol sub formă de clorură de amoniu (NH_4Cl).

$$2NH_4Cl + MgO \rightarrow 2NH_3 + MgCl_2 + H_2O$$

Amoniacul este prins într-un balon cu acid boric sub formă de borat de amoniu.

Reactivi și material necesar:

— aparat de distilare Parnas-Wagner;

— soluție de acid boric 2%; se cântăresc 2 g acid boric (H_3BO_3) și se trec într-un balon cotat de 100 cm³ cu apă bidistilată; se completează volumul la semn cu apă bidistilată;

— soluție de acid sulfuric 0,01 N, exact titrată;

— indicator Polonovski preparat din 0,3 g albastru de metilen, 0,1 g roșu de metil și 60 cm³ alcool etilic; după dizolvare se completează volumul până la 100 cm³ cu apă bidistilată; se păstrează în sticlă brună;

— soluție de clorură de potasiu 1%;

— oxid de magneziu calcinat.

Modul de lucru: se cântăresc 25 g sol proaspăt, bine mărunțit și se introduc într-un pahar Berzelius de 200 cm³. Se toarnă 125 cm³ soluție de clorură de potasiu 1% și se amestecă bine timp de 30'; se filtrează printr-un filtru cantitativ. Se iau 25 cm³ din filtrat și se introduc în balonul de distilare a aparatului Parnas-Wagner. Într-un flacon Erlenmayer se introduc 10 cm³ de acid boric 2% și 1—2 picături de indicator Polonovski (în prezența indicatorului, acidul boric este violet). În balonul de distilare peste probă se adaugă 0,2 g oxid de magneziu calcinat. Când se pornește distilarea, capătul refrigerentului se introduce în acidul boric din vasul în care se prinde amoniacul. Se distilează de 5—6 ori volumul acidului boric (timp de aproximativ 5—6'). În timpul distilării amoniacului culoarea indicatorului virează în verde. Se scoate capătul refrigerentului din lichid, înainte de a opri distilarea, pentru a nu se face absorbție. Se spală cu puțină apă bidistilată capătul refrigerentului care a fost introdus în acid boric. Se titrează cu o soluție de acid sulfuric cu factorul cunoscut, folosind o microbiuretă. Titrarea se continuă până ce culoarea indicatorului virează de la verde la albastru gri;

$$\text{Calcul: mg } N(NH_3)/1 \text{ g sol uscat la } 105°C = \frac{N \cdot f \cdot 0{,}14 \cdot K}{5}$$

N = cm³ de H_2SO_4 0,01 N folosiți la titrare;

f = factorul acidului sulfuric 0,01 N;

0,14 = echivalentul în mg azot al unui cm³ de soluție de acid sulfuric 0,01 N;

K = constanta de corecție pentru umiditate;

5 = cantitatea corespunzătoare a probei de sol luată în lucru, în grame.

În tabelul XIV este trecută relația dintre gradul de impurificare a solului și conținutul în $N(NH_3)$ amoniacal în procente, față de azotul total (după Parrakova).

Tabelul XIV

Caracterizarea solului în funcție de raportul dintre azotul amoniacal și azotul total

Gradul de impurificare	$N_{(NH)_3}/N_{total}\%$
Sol curat	0 —2
Sol slab poluat	2
Sol mijlociu poluat	2 —2,5
Sol puternic poluat	2,5—3,3

3.8.2.2. GRUPA ANIONILOR

În solurile poluate cu ape reziduale sau reziduuri solide, anionii care interesează mai mult sunt: clorurile, sulfaţii şi nitraţii, iar însolurile din apropierea fabricilor de superfosfaţi şi aluminiu, fluorulestepoluantul cel mai frecvent întâlnit.

3 8 2.2 1 DETERMINAREA ARSENULUI DIN SOL

Generalităţi: arsenul se găseşte în sol natural dar mai ales prin poluare, în jurul topitoriilor de metale, centralelor energetice care folosesc cărbunele drept combustibil precum şi prin administrarea directă a unor pesticide ce conţinarsen.

Principiul metodei: arsenul se separă din sol prin topire alcalină şi după reducerea la arsină (AsH_3), se determină colorimetric cu dietilditiocarbamatul de argint.

Recoltarea solului: pentru recoltarea solului se delimitează o parcelă de aproximativ 100 m² şi în interiorul acestei parcele se recoltează 5—6 puncte individuale pentru a forma o probă medie. Recoltarea se face la suprafaţa solului (6—3 cm) sau în profunzime (40 cm).

Pregătirea solului pentru analiză: solul recoltat se omogenizează, se mărunţeşte şi se usucă 3—4 zile într-o cameră curată. Se cerne apoi printr-o sită cu orificiile de 2 mm.

Reactivi:

— hidroxid de potasiu (KOH) granule
— acid clorhidric concentrat de 1,19
— clorură stanoasă în HCl 40%
— iodură de potasiu 15%
— dietilditiocarbamat de argint 0,5%
— zinc granule
— trioxid de arsen (As_2O_3)

Modul de lucru: se cântăresc 0,1 g sol şi se introduce într-o eprubetă. Se adaugă 0,8 g KOH (circa 8 rondele) şi se încălzeşte pe un bec aproximativ 1 minut. Se evită încălzirea după ce conţinutul probei s-a topit. Se răceşte şi se adaugă în eprubetă 3 cm³ apă bidistilată şi se lasă în repaus 30 minute ca topitura să se dezintegreze. Se adaugă 3 cm³ acid clorhidric (d = 1,19) şi 4 cm³ apă distilată. Se trece conţinutul cantitativ în genera-

torul pentru dozarea arsenului. În continuare se procedează ca la determinarea arsenului din apă.

Calcul:

$$\text{mg As/g sol uscat la } 105\,^{\circ}\text{C} = \frac{C \cdot d \cdot K}{g \cdot 1000}$$

în care: C = concentrația în μg As determinată
d = coeficientul de calcul pentru 1 g sol
K = factorul de corecție pentru umiditate
g = cantitatea de sol luată în lucru în grame.

3.8.2.2.2 DETERMINAREA SULFAȚILOR DIN SOL

Sulful din sol se găsește prezent în cantități mici, atât sub formă organică (aminoacizi, esteri, sulfați etc.), cât și sub formă anorganică (sulfuri, sulfați).

Cantități importante de sulf pot ajunge pe sol prin depunere din aerul atmosferic, direct sau antrenat de precipitații sau din alte reziduuri lichide sau solide ce se evacuează pe sol.

Pentru determinarea conținutului total de sulfați din sol, este necesară trecerea formelor de sulf existente în sol sub formă solubilă (de obicei ca sulfați). Pentru aceasta se face o mineralizare alcalină sau o digestie cu acizi oxidanți.

Metoda colorimetrică pentru determinarea sulfatului din sol

Principiul metodei: compușii de sulf din sol sunt oxidați la sulfați prin mineralizare alcalină; cu o soluție de extracție, sulfații astfel formați se precipită sub formă de sulfat de bariu; excesul de bariu se completează cu thorin cu care dă o colorație proporțională cu concentrația bariului.

Reactivi și material necesar:

— bicarbonat de sodiu ($NaHCO_3$);

— apă oxigenată soluție 0,3% se prepară din 10 cm^3 perhidrol care se dilucază până la 1 000 cm^3 cu apă bidistilată. Se ajustează pH-ul la 4,5 cu acid percloric 0,01 N;

— acid percloric 0,1 N; se măsoară 8,6 cm^3 acid percloric 72% și se introduc într-un balon cotat de 1 000 cm^3, apoi se completează volumul balonului până la semn cu apă bidistilată;

— perclorat de bariu soluția stoc; se cântăresc 0,525 g perclorat de bariu anhidru și se dizolvă în 250 cm^3 acid percloric 0,1 N;

— perclorat de bariu, soluție de lucru, se prepară astfel: într-un balon cotat de 1 000 cm^3 se introduc 10 cm^3 soluție stoc de perclorat de bariu, 40 cm^3 apă bidistilată și se completează la semn cu alcool izopropilic sau dioxan;

— soluția etalon stoc pentru SO_4^{2-}, se cântărește 0,1815 g sulfat de potasiu (K_2SO_4) uscat peste noapte la etuvă la 105°C și se trece cantitativ într-un balon cotat la 100 cm³ cu apă bidistilată; după dizolvare se completează volumul până la semn cu apă bidistilată,

1 cm³ din această soluție conține 1 mg SO_4;

— soluția etalon de lucru se prepară prin distilarea soluției stoc de 50 de ori;

1 cm³ din soluția etalon de lucru conține 0,020 mg SO_4;

— soluție de thorin; se cântăresc 0,125 g thorin și se trece cantitativ cu 5 cm³ acid sulfuric 0,01 N într-un balon cotat de 100 cm³; după dizolvare se completează volumul la semn cu apă bidistilată. Soluția se păstrează maximum 7 zile la frigider;

— soluție de extracție: se dizolvă 46 g fosfat monosodic ($NaH_2PO_4 . H_2O$) în soluție de acid acetic 2 N într-un balon cotat de 1 000 cm³; se completează apoi la semn cu soluție de acid acetic 2 N;

— soluție de acid acetic 2 N; 4 cm³ acid acetic glacial se introduce cantitativ într-un balon cotat de 1 dm³ și se completează volumul la semn cu apă bidistilată;

— creuzet de calcinare;

— cuptor de calcinare, termoreglabil.

Modul de lucru: se cântărește 1 g sol uscat la aer, mojarat și cernut prin sita de 2 mm și se introduce într-un creuzet de calcinare. Se amestecă bine cu 0,25 g bicarbonat de sodiu și apoi se mai adaugă la suprafața probei încă 0,25 g bicarbonat de sodiu. Se introduce în cuptorul de calcinare timp de 3 ore la temperatura de 500°C. Se lasă să se răcească și se trece conținutul cantitativ într-un pahar Berzelius cu 10 cm³ de soluție de extracție. Se mai adaugă în paharul Berzelius încă 10 cm³ soluție de extracție și se agită timp de 30' cu un agitator magnetic. Se filtrează apoi printr-un filtru cantitativ. Din filtrat se iau 5 cm³ peste care se adaugă 0,5 cm³ apă oxigenată, 10 cm³ de soluție de lucru de perclorat de bariu și 0,25 cm³ soluție de thorin. Se amestecă după adăugarea fiecărui reactiv; se lasă 10' să se dezvolte culoarea și se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 520 nm în cuva de 1 cm drum optic față de apa distilată. Valoarea extracției obținute se interpolează pescara de etalonare preparată și redată în tabelul XV.

Tabelul XV

Seara de etalonare pentru sulfați

Concentrația în SO_4^{2-}/probă	*µg*	*2*	*4*	*6*	*10*	*20*
Soluție etalon de lucru	cm³	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
Apă bidistilată	cm³	9,9	9,8	9,7	9,5	9,0
Apă oxigenată		câte 0,5 cm³				
Perclorat de bariu, soluție de lucru		câte 10 cm³				
Soluție thorin		câte 0,25 cm³				

Se agită tuburile după adăugarea fiecărui reactiv, apoi se lasă în repaus 10' după care se citesc extincțiile, în aceleași condiții ca și proba. Cu valorile extincțiilor se trasează curba de etalonare.

$$\text{Calcul: mg } SO_4^{2-}/1 \text{ g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot D \cdot K}{1000}$$

C = concentrația în μg SO_4 din alicota de extract luată pentru colorimetrare;
D = factorul de multiplicare pentru a calcula concentrația de SO_4 în toată cantitatea de extract de sol;
K = factorul de corecție pentru umiditate.

3.8 2.2.3. DETERMINAREA CLORURILOR DIN SOL

După Parrakova clorurile din sol pot reprezenta un indicator de poluare recentă a solului.

Metoda Mohr

Principiul metodei: clorurile din extractul de sol sunt precipitate cu o soluție de azotat de argint în prezența cromatului de potasiu ca indicator.

Reactivi și material necesar: soluție de azotat de argint 0,1 N, se cântăresc 17 g azotat de argint ($AgNO_3$) și se trec cantitativ într-un balon cotat de 1000 cm³, cu apă bidistilată; se determină factorul cu o soluție de clorură de sodiu de aceeași normalitate;

— soluție de cromat de potasiu 10%.

Modul de lucru: se cântăresc 20 g sol proaspăt și se introduce într-un paahr Berzelius de 200 cm³. Se adaugă 100 cm³ apă bidistilată și se agită timp de 15'. Se filtrează printr-un filtru cantitativ. Prima fracțiune din filtrat se aruncă dacă nu este perfect clară. Se iau 25 cm³ din filtrat într-un flacon Erlenmayer, se diluează până la 50 cm³ cu apă bidistilată, se adaugă 2—3 picături de cromat de potasiu și se titrează cu o soluție de azotat de argint 0,1 N dintr-o microbiuretă, până ce culoarea virează de la galben verzui la galben brun.

$$\text{Calcul: mg } Cl^-/\text{g sol uscat la } 105°C = \frac{N \cdot f \cdot 3{,}55 \cdot D \cdot K}{g}$$

N = cantitatea de soluție de azotat de argint 0,1 N folosită la titrare, în cm³;
f = factorul soluției de azotat de argint 0,1 N;
3,55 = echivalentul în mg Cl^- al unui cm³ de soluție de azotat de argint 0,1 N;
D = factorul de multiplicare pentru a calcula concentrația clorurilor în extractul total de sol;
K = factorul de corecție pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în g.

3.8.2.2.4. DETERMINAREA NITRAȚILOR DIN SOL

Concentrația nitraților din sol se datorește transformărilor enzimatice a substanțelor humice care au loc în sol sub acțiunea microorganismelor. Microorganisemele nitrificatoare, nitrobacter ,sunt sensibil influențate de temperatură având un optim între 25—35°C. Peste 45°C și sub 10°C activitatea acestor microorganisme încetează complet. Condițiile de umiditate pentru activitatea microorganismelor nitrificatoare sunt cuprinse între 40—70%. Sub și peste aceste limite procesele de nitrificare sunt frânate. De asemenea, pH-ul solului influențează considerabil mineralizarea substanțelor organice din sol; astfel, un pH prea acid sau prea alcalin frânează activitatea bacteriilor din grupa Nitrobacter. Dacă condițiile din sol sunt favorabile activității bacteriilor nitrificatoare formele celelalte de azot mineral, ca amoniac și nitriți nu se pot acumula în sol. Solul se mai poate îmbogăți în nitrați din îngrășăminte și din diverși poluanți organici și anorganici care conțin nitrați.

Ionul nitrat nu formează săruri insolubile cu nici unul din constituenții organici și minerali din sol, de aceea poate fi ușor antrenat în apele de infiltrație în pânza subterană acviferă, îmbăgățind aceste ape. Conținutul crescut de nitrați din apă, au efecte nocive asupra sănătății copiilor sub vârsta de 1 an hrăniți artificial, determinând methemoglobinemia sau cianoza infantilă.

3.8.2.2.4.1. Metoda colorimetrică

Principiul metodei: reducerea nitraților la nitrați și detrminarea colorimetrică a nitriților rezultați care reacționează cu acidul sulfanilic cu care formează un compus azoic în mediul acid și cuplarea acestui compus cu sare de diazoniu N—(1-naftil) etilendiamină.

Reactivi:

— apă distilată

— soluție apoasă de sulfat de zinc ($ZnSO_4$) 20%

— soluție apoasă de ferocianură de potasiu /$K_4Fe(CN)_6$/ 15%

— soluție saturată de borax: 50 g borax ($Na_2B_4O_7$. . 10 H_2O) se dizolvă la cald (40—50°C) în 500 cm³ apă bidistilată și după răcire se completează volumul până la 1 000 cm³ cu apă.

— Reactiv Saltzman: 2,5 g acid sulfanilic se dizolvă în 75 cm³ acid acetic glacial și 400 cm³ apă distilată. Se adaugă 10 cm³ soluție 0,1% N—(1-naftil) etilendiamin hidrocloric. Se completează până la 500 cm³ cu apă bidistilată.

— Soluție tampon amoniacală (pH: 9,6—9,7) 50 cm³ HCl 37% și 100 cm³ NH_4OH 25% se completează până la 1 000 cm³ cu apă distilată. Se ajustează pH-ul la 9,6—9,7 cu HCl sau NH_4OH.

— Soluţie etalon de nitriţi : (a) soluţie stoc — se cântăresc 0,3000 g $NaNO_2$ uscat 1 h la 110°C şi se dizolvă în 500 cm^3 apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul până la 1 000 cm^3.

1 cm^3 din această soluţie conţine 0,2 mg NO_2.

— Soluţia etalon de lucru : 25 cm^3 din soluţia stoc se trec într-un balon cotat la 1000 cm^3 şi se aduce volumul cu apă bidistilată la semn.

1 cm^3 din această soluţie conţine 5 μg NO_2.

— HCl 0,1 n şi 2 n

— zinc, bastonaşe

— sulfat de cadmiu ($CdSO_4$) 0,14 M: se dizolvă 37 g $CdSO_4 . 8 H_2O$ în 200 cm^3 apă bidistilată şi se completează până la 1 000 cm^3 cu apă bidistilată

— flacoane Erlenmayer 100 cm^3

— pahare Berzelius 100 cm^3 ; 200 cm^3

— coloană de sticlă cu înălţimea de 30 cm şi diametrul de 15 cm prevăzută la partea inferolară cu un tub de cauciuc care se închide cu o clemă Mohr.

Prepararea coloanei de cadmiu : în 2 pahare Berzelius se introduc câte 500 cm^3 soluţie de $CdSO_4$ 0,14 M. În fiecare pahar se introduc câte 5 bastonaşe de zinc metalic.

Din 2 în 2 ore se rade cadmiul metalic depus, cu ajutorul unei baghete de sticlă şi se colectează sub apă. Se spală apoi cu apă pentru îndepărtarea totală a HCl şi se introduce în coloana de sticlă pe o porţiune de 8—10 cm.

Cadmiul metalic se păstează sub apă.

Se introduc în coloana de cadmiu 25 cm^3 HCl 0,1 N cu care se lasă în contact 24 ore. Se spală apoi coloana cu apă bidistilată până la îndepărtarea acidului (verificare cu hârtie de turnesol).

Dacă randamentul coloanei se reduce, se scoate cadmiul din coloană, se spală prin agitare timp de 1 minut cu HCl 2 N. Se spală apoi bine cu apă bidistilată şi se introduce în coloană.

Modul de lucru : se cântăresc 5 g sol proaspăt şi omogenizat şi se introduc într-un flacon Erlenmayer de 100 cm^3. Se adaugă 20 cm^3 soluţie saturată de borax şi 30 cm^3 apă bidistilată. Se încălzeşte pe baia de apă la fierbere timp de 20 minute, agitând din când în când. Se răceşte proba şi apoi se adaugă 3 cm^3 soluţie de sulfat de zinc 20% şi 1 cm^3 soluţie de feocianură de potasiu 15%. După un repaus de 30 minute, se filtrează într-un balon cotat de 100 cm^3 şi se completează cu apă bidistilată până la semn.

Determinarea nitriţilor : se iau din extract 10 cm^3 într-un balon cotat de 25 cm^3 şi se adaugă 25 cm^3 reactiv Saltzman şi se aduce la semn cu apă bidisitilată. Se lasă în repaus 20 minute şi se citeşte extincţia la lungimea de undă de 540 nm, în cuva de 1 cm drum optic faţă de martor.

Calcul :

$$\mu g\ NO_2/g \text{ sol uscat la } 105°C = \frac{10 \cdot C \cdot K}{g}$$

în care : C = concentraţia în μg NO_2 din 10 cm^3 extract de sol

g = cantitatea de sol luată în lucru, în grame

K = factorul de corecţie pentru umiditate

Determinarea nitraţilor: se iau 25 cm³ din extract, se adaugă 5 cm³ soluţie tampon amoniacal, se trece prin coloana de cadmiu de două ori cu un debit de 3—5 cm³/minut.

La a doua trecere, soluţia se colectează în balon cotat la 100 cm³. Coloana de cadmiu se spală cu porţiuni de apă bidistilată care se strânge în acelaşi balon şi se aduce la semn cu apă bidistilată.

Între 2 probe, coloana de cadmiu se spală de două ori cu câte 25 cm³ apă bidistilată.

Se iau 2 cm³ din extractul redus şi se introduce într-un balon cotat de 25 cm³. Se adaugă 10 cm³ reactiv Saltzman şi se completează până la semn cu apă bidistilată.

Se lasă în repaus 20 minute şi apoi se citeşte extincţia la lungimea de undă de 540 nm faţă de martorul de reactiv, în cuva de 1 cm drum optic. Valoarea obţinută se raportează la curba de etalonare.

Prepararea curbei de etalonare: în baloane cotate de 25 cm³ se introduc reactivi după schemă.

Sol. etalon de lucru, cm³	*0*	*0,1*	*0,2*	*0,5*	*1,0*	*1,5*	*2,0*	*25*	*3,0*	*3,5*	*4,0*
Reactivi Saltzman	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Apă bidistilată	15	14,9	14,8	14,5	14	13,5	13	12,5	12	11,5	11,0
Conc. u μg NO_2/probă.	—	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0

Se lasă să reacţioneze 20 minute după care se citeşte extincţia la lungimea de undă de 540 nm, în cuva de 1 cm optic. Cu valorile obţinute se trasează curba:

Calcul:

$$\mu g\ No_3/g \text{ sol uscat la } 50°C = \frac{10.000 \cdot C \cdot K}{50\ g} - \mu g\ NO_2/\ .\ 1{,}348\ .\ 100$$

în care: C = concentraţia în μg NO_2 din extractul redus
K = factorul de corecţie pentru umiditate
g = cantitatea de sol luată în lucru în grame
1,348 = factorul de transformare a NO_2 în NO_3.

3.8.2.2.4.2. Metoda cu electrod specific de nitrat

O metodă modernă şi rapidă de determinare a nitraţilor din sol este metoda cu electrod specific de nitrat.

Material necesar: electrod specific pentru nitrat.

— potenţiometru ;

— soluţie de clorură de potasiu 2 N ; se cânătrsc 149 g clorură de potasiu (KCl) şi se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm^3, cu apă bidistilată. Se completează apoi volumul la semn ;

— soluţie etalon stoc pentru nitrat : se cântăresc 0,1631 g azotat de potasiu (KNO_3) uscat peste noapte la 105°C. Se trece într-un balon cotat de 100 cm_3 cu apă bidistilată şi se completeează apoi până la semn.

1 cm^3 din această soluţie conţine 1 mg NO_3 ;

— soluţie etalon de lucru se prepară etalon din soluţia stoc, diluată de 50 de ori cu soluţie de clorură de potasiu 2 N.

1 cm^3 din această soluţi conţine 0,02 mg NO_3.

Modul de lucru : se cânăresc 5 g sol uscat la aer şi mojarat fin, după care se introduce într-un pahar Berzelius de 200 cm^3 peste care se toarnă soluţie de clorură de potasiu. Se agită timp de o oră cu un agitator magnetic şi apoi se filtrează printr-un filtru cantitativ. Aparatul se pregăteşte după instrucţiunile cu care este însoţit. Etalonarea se face cu standardele cunoscute de azotat de potasiu cuprinse între 0—10 μg NO_3.

3.8.2.2 5. DETERMINAREA FLUORULUI DIN SOL

În vecinătatea fabricilor de superfosfaţi, de aluminiu ciment etc., cantităţi însemnate de fluoruri se depozitează pe sol. Dacă florurile sunt solubile, sunt antrenate în stratul subteran acvifer îmbogăţindu-l în fluor. Creşterea concentraţiei de fluor din mediul înconjurător are implicaţii asupra sănătăţii populaţiei, producând intoxicaţia numită fluoroză.

Metoda colorimetrică cu oxiclorură de zirconiu şi eriocromcianină R

Principiul metodei : ionii de fluor decolorează lacul de zirconiu — eriocromcianină R proporţional cu concentraţia fluorului. Pentru eliminarea interferenţelor separarea fluorului din sol se face prin microdifuzie.

Reactivi şi material necesar : cutii de polietilenă cu diametrul de 5—6 cm şi căpăcele din polietilenă cu diametrul de 2—2,5 cm ;

— etuvă termoreglabilă ;

— oxiclorură de zirconiu : se cântăresc 0,1325 g oxiclorură de zirconiu ($ZnOCl_2 \cdot 8H_2O$) şi se trec cantitativ într-un balon cotat de 500 cm^3 cu apă bidistilată. Se adaugă 350 cm^3 acid clorhidric concentrat (HCl d = 1,19) apoi se completează conţinutul balonului la semn cu apă bidistilată ;

— eriocromcianină R : se cântăresc 0,900 g eriocromcianină R şi se trec cantitativ cu apă bidistilată într-un balon cotat de 500 cm^3, se completează la semn cu apă bidistilată.

— soluţie de referinţă : se amestecă 10 cm^3 din soluţia de eriocromcianină R într-un balon cotat de 100 cm^3 cu aproximativ 50 cm^3 apă bidistilată şi 6 cm^3 acid clorhidric concentrat d = 1,19 şi după omogenizare se completează la semn cu apă bidistilată ;

— soluție alcoolică de NaOH 0,2 N: se cântăresc 0,8 g hidroxid de sodiu (NaOH) și se introduc într-un balon cotat de 100 cm³. Se adaugă 1 cm³ apă bidistilată pentru dizolvarea hidroxidului, apoi se completează până la semn cu alcool etilic 95%;

— soluție de acid percloric diluată 1 : 1; se măsoară 100 cm³ acid percloric d = 1,67 într-un balon cotat de 200 și se completează până la semn cu apă bidistilată;

— soluție etalon stoc pentru fluor; se cântăresc 0,2210 g fluorură de sodiu (NaF . p.a.) și se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ cu apă bidistilată. Se alcalinizează soluția cu 0,1 cm³ soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Se păstrează în recipiente de polietilenă.

1 cm³ din această soluție conține 1 mg F^-.

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția etalon stoc diluată de 100 de ori.

1 cm³ din această soluție conține 0,01 mg F^-.

Modul de lucru: solul uscat la temperatura camerei, mojarat și trecut prin sita de 0,2 mm, se cântărește direct în căpăcelul din polietilenă 0,100—0,200 g sol fin pulverizat. Căpăcelul se așează în capacul cutiei de polietilenă. În corpul cutiei se introduc 1 cm³ soluțe alcoolică de NaOH 0,2 N și se lasă în etuvă la 60°C până se evaporă cmoplet alcoolul, formându-se o peliculă de hidroxid de sodiu. Peste cantitatea de sol din căpăcel se introduc 2 cm³ acid percloric 1 : 1 și se închide imediat cutia. Se aplică în jurul cutiei o bandă de leucoplast ,pentru a asigura etanșeitatea perfectă. Se pune în etuvă la temperatura de 58—60°C timp de cca 20 de ore pentru realizarea difuziei ionilor de fluor din sol sub formă de acid fluorhidric și prinderea lui pe pelicula de NaOH ca fluorură de sodiu. Paralel cu proba se procedează la fel pentru o probă martor în care se introduc 2 cm³ apă bidistilată și o serie de etaloane care conțin 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 cm³ soluție etalon ce corespunde la 5, 10, 15, 20 μgF.

După trecerea timpului necesar microdifuziei, cutiile se scot de la etuvă și conținutul din capac se trece cantitativ într-un balon cotat de 25 cm³. Se adaugă apoi 2,5 cm³ din soluția de oxiclorură de zirconiu și 2,5 cm³ din soluția de eriocromcianină R. Se agită după fiecare adăugare de reactiv și apoi se completează până la semn cu apă bidistilată.

Se lasă în repaus o oră și apoi se citesc extincțiile la spectrofotometru la lungimea de undă de 537 nm în cuva de 1 cm drum optic.

Cu valorile extincțiilor obținute pentru etalonare se trasează o curbă care este descendentă. Valoarea extincției corespunzătoare probei de sol se interpolează pe curba de etalonare și se obține concentrația în fluor a probei de sol luată în lucru.

$$\text{Calcul: mg F/g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot K}{g \cdot 1000}$$

C = concentrația în μg F din proba de sol luată în lucru;
K = factorul de corecție pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru în g.

3.8.2.3. DETERMINAREA PLUMBULUI DIN SOL

Plumbul este unul din poluanții principali ai solului în apropierea fabricilor de prelucrare a minereurilor neferoase ca și în vecinătatea arterelor principale de circulație a autovehiculelor datorită tetraetilului și tetrametilului de plumb ce se introduce în benzină ca antidetonant. În zonele expuse poluării cu plumb, acest poluant a fost găsit repartizat la suprafața solului până la o adâncime de maximum 6 cm.

3.8.2.3.1.M ETODA COLORIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA PLUMBULUI DIN SOL

Principiul metodei: plumbul are proprietatea de a reacționa cu difeniltiocarbazona (ditizona) în mediul alcalin formând un complex colorat în roșu, ditizonatul de plumb ce se poate colorimetra.

Reactivi și material necesar:

— acid azotic d = 1,40 și 1%; 4%;

— roșu de fenol 1%;

— cloroform;

— amoniac concentrat;

— ditizonă, soluție de 0,01% și 0,05% în cloroform;

— amoniac soluție 10%;

— soluție tampon de citrat (pentru îndepărtarea interferențelor și alcalinizarea probei) — 100 g acid citric, se introduc într-un balon cotat de 250 cm^3 peste care se adaugă 60 cm^3 apă bidistilată. Se alcalinizează cu amoniac concentrat (adăugându-se în porțiuni mici și sub jet de apă rece), până ce soluția se colorează în roșu în prezența unei picături de roșu de fenol. Se adaugă apoi 2,5 g sulfit de sodiu anhidru sau 5 g sulfit de sodiu cristalizat ($Na_2SO_3 . 7H_2O$), 5 g cianură de poatsiu și se completează cu apă bidistilată până la semn. Soluția se trece printr-o pâlnie de separare pentru deplumbare și se tratează cu porțiuni mici de ditizonă, 0,05% până ce ditizonază rămâne verde. Stratul de ditizonă se aruncă și apoi se adaugă în pâlnie, peste soluția rămasă, cloroform pentru îndepărtarea completă a urmelor de ditizonă, apoi se filtrează după îndepărtarea stratului de cloroform. Soluția de citrat se introduce într-o sticlă brună și se adaugă 500 cm^3 amoniac concentrat. Se păstrează la rece:

— soluție de spălare; într-un balon cotat de 1 000 cm^3 se introduc 800 cm^3 apă bidistilată, 0,1 N cianură de potasiu și 10 cm^3 amoniac concentrat. Se completează apoi la semn cu apă bidistilată;

— soluție etalon stoc pentru plumb; se cântăresc 0,1596 g azotat de plumb și se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 cm^3, cu câțiva cm^3 de acid azotic 1%. După dizolvare, se completează cu slouție de acid azotic 1% până la semn.

1 cm^3 din această soluție conține 0,1 mg Pb;

— soluția etalon de lucru se poate prepara din soluția stoc care se diluează cu apă bidistilată de 100 de ori.

1 cm^3 din soluția de lucru conține 1 μg Pb;

— pâlnii de separare.

Recoltarea probelor de sol: cu ajutorul unei spatule metalice se raclează de la suprafaţa solului, până la o adâncime de cel mult 5 cm, după îndepărtarea impurităţilor grosiere de pe parcela fixată pentru cercetare.

Modul de lucru: proba de sol adusă în laborator, se usucă la temperatura camerei, apoi se fărămiţează şi se cerne printr-o sită cu diametrul de 2 mm. Se cântăresc din solul cernut 5 g direct într-un pahar Berzelius. Se adaugă 25 cm^3 acid azotic 4% încălzit la 70°C şi se agită cu o baghetă de sticlă, apoi se decantează lichidul clar printr-o hârtie de filtru într-un balon cotat de 250 cm^3. Se mai fac 2—3 extracţii cu câte 5 cm^3 de acid azotic 4% fierbinte, se completează volumul până la 50 cm^3 cu apă bidistilată.

Din extractul de sol se iau 10 cm^3 şi se introduc într-o pâlnie de separare, se alcalinează cu o soluţie de amoniac 10% până la pH 7. Se adaugă apoi în pâlnie peste probă 15 cm^3 soluţie tampon şi 2 cm^3 soluţie de ditizonă 0,01% se agită energic 30". Stratul cloroformic de ditizonă se colorează în roşu prin formarea ditizonatului de plumb. Se adaugă porţiuni de câte 1 cm^3 de ditizonă, agitându-se câte 30" după fiecare adăugare de reactiv, până ce stratul de ditizonă are o coloraţie violacee. Se adaugă apoi cloroform până se completează volumul total de ditizonă la 10 cm^3. Se agită bine, apoi se lasă în repaus să se separe straturile. Stratul cloroformic se trece în altă pâlnie de separare în care s-au introdus 20 cm^3 soluţie de spălare, pentru îndepărtarea excesului de ditizonă. Se agită cea de a doua pâlnie timp de 15" apoi se lasă în repaus să se separe cele două straturi. Ditizonatul de plumb se separă cu grijă în altă pâlnie de separare în care se află încă 20 cm^3 soluţie de spălare. Stratul cloroformic se filtrează apoi direct în cuva de 1 cm de la spectrofotometru şi se citeşte extincţia la lungimea de undă de 500 nm faţă de o probă martor tratată în aceleaşi condiţii ca şi proba, dar s-a folosit soluţie de acid azotic 4% în loc de extract de sol.

Valoarea extincţiei se interpolează pe curba de etalonare preparată şi redată în tabelul XVI.

Tabelul XVI

Scară de etalonare pentru plumb

Concentrat în µg Pb/probă	µg	*0*	*1*	*3*	*5*	*7*	*9*	*10*
Soluţie etalon de lucru	cm^3	0	1	2	3	5	7	10
Soluţie de acid azotic 4%	cm^3	10	9	8	7	5	3	0

Fiecare concentraţie din scară se prelucrează în aceleaşi condiţii ca şi proba. Cu valorile extincţiilor obţinute pentru fiecare concentraţie se trasează curba de etalonare.

$$\text{Calcul: mg Pb/g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot D \cdot K}{g \cdot 1000}$$

C = concentrația în μg Pb din proba de sol colorimetrată;
D = factorul de diluție pentru a calcula concentrația plumbului din extractul total de sol;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în g;
K = constanta pentru umiditate.

Observații: toată sticlăria folosită pentru determinarea plumbului trebuie demetalizată, clătindu-se cu o soluție de acid azotic 4% și apoi cu apă distilată.

3.8.2.3.2. DETERMINAREA PLUMBULUI DIN SOL PRIN SPECTROFOTOMETRIE CU ABSORBȚIE ATOMICĂ

Modul de lucru: se cântăresc 1—2 g sol uscat la aer și cernut prin sita de 2 mm. Se introduce într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 5 cm^3 acid azotic concentrat și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se mineralizează pe o baie de nisip până ce reziduul este complet alb. Dacă reziduul nu este mineralizat după evaporarea acidului azotic, se adaugă 2 cm^3 de acid percloric și se continuuă mineralizarea. Reziduul se reia cu o soluție de acid azotic 4%, încălzindu-se ușor pentru a înlesni dizolvarea. După răcire se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră într-un balon cotat de 25 cm^3. Se spală bine filtrul cu apă distilată, apoi se completează până la semn cu apă distilată.

Proba de sol clară se aspiră în arzătorul unui spectrofotometru cu absorbție atomică, folosind lampa pentru Pb. Se face o scară etalon cu cantități cunoscute de Pb, folosind o soluție de azotat de plumb în acid azotic 4% care să conțină 1 μg Pb/cm^3.

$$\text{Calcul: mg Pb/g sol uscat la } 105°C = \frac{C \cdot K}{g \cdot 1000}$$

C = concentrația în μg Pb din proba de sol luată în lucru;
K = constanta pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în g.

3.8.3. DETERMINAREA POLUANȚILOR ORGANICI DIN SOL

3.8.3.1. DETERMINAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN SOL

Substanțele organice din sol s-au dovedit a fi un indicator de poluare, în special prin reziduuri animale și menajere lichide și solide. Materia organică din sol, este de două feluri: a) humusul care reprezintă un amestec de complexe organice amorfe de culoare închisă și care rezultă din descompunerea substanțelor organice, sub acțiunea micro-

organismelor, atât în condiţii aerobe cât şi anaerobe. Humusul este format din substanţe care rezistă la o descompunere avansată (lignina), din substanţe care se află în stare de descompunere (hemiceluloza, celuloza şi proteinele), din substanţe care rezultă în urma descompunerii (acizi organici, baze etc.) şi din substanţele sintetizate de microorganisme ; b)substanţe organice provenite din poluare.

3 8 3.1.1. METODA CALCINĂRII

Principiul metodei: solul, după determinarea umidităţii, se calcinează timp de două ore la temperatura de 600 °C.

Reactivi şi material necesar:

— creuzete de platină ;
— cuptor de calcinare ;
— etuvă termoreglabilă.

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol proaspăt şi se introduce într-un creuzet tarat care a fost ţinut în prealabil în cuptor de calcinare la temperatura de 600 °C timp de 1/2 oră. Se ţine la etuvă la temperatura de 105 °C timp de 16 ore pentru îndepărtarea completă a umidităţii. Se ţine la exicator ½ oră şi apoi se cântăreşte. Creuzetul cu proba de sol uscat se introduce într-un cuptor de calcinare la temperatura de 600 °C timp de două ore, apoi se pune în exicator ½ oră şi se cântăreşte. Diferenţa dintre greutatea probei de sol uscat şi greutatea probei de sol după calcinare reprezintă cantitatea de substanţă organică, care se exprimă procentual.

Calcul: cantitatea de substanţă organică % sol uscat la 105 °C =

$$= \frac{(A - B) \cdot 100}{A}$$

A = cantitatea de sol uscat la 105 °C în g ;
B = cantitatea de sol uscat după calcinare în g.

Observaţii: prin metoda calcinării obţinem valori aproximative ale substanţelor organice, mai ales la solurile bogate în carbonaţi.

3.8.3.1.2. DETERMINAREA CARBONULUI ORGANIC

Nivelul substanţelor organice din sol este mai bine evidenţiat prin determinarea carbonului organic, decât prin metoda calcinării.

Principiul metodei: substanţa organică este oxidată de bicromat de potasiu la cald în prezenţa acidului sulfuric, excesul de bicromat este titrat cu soluţie de sare Mohr.

Reactivi şi material necesar: soluţie de bicromat de potasiu 0,2 N se cântăresc 9,808 g bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) uscat peste noapte la 105 °C şi se trece într-un balon cotat de 1000 cm^3 cu apă bidistilată ; După dizolvare completă, se completează la semn cu apă bidistilată.

— soluția de sare Mohr: se cântăresc 98 g sare Mohr [$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$] și se trece într-un balon cotat de 1 000 cm³, cu apă bidistilată. Se adaugă 20 cm³ H_2SO_4 concentrat d = 1,84 pentru a împiedica oxidarea ionilor de fier bivalent și după răcire se completează până la semn cu apă bidistilată. Dacă soluția nu este perfect clară, se filtrează. Standardizarea soluției de sare Mohr se face față de o soluție de bicromat de potasiu, astfel: se măsoară 10 cm³ soluție bicromat de potasiu 0,2 N într-un flacon Erlenmayer de 250 cm³, se adăugă 8 cm³ H_2SO_4 conc., și se dilueză volumul de trei ori cu apă bidistilată. Se titrează cu soluție de sare Mohr în prezența a 2—3 picături de feroină. Virajul se obține de la galben la roșu, trecând prin nuanța verde.

$$\text{Normalitatea} = \frac{\text{cm}^3 \text{ bicromat de potasiu} \times 0{,}2}{\text{cm}^3 \text{ sare Mohr folosiți la titrare}}$$

0,2 = normalitatea soluției de bicarbonat de potasiu;

— acid sulfuric concentrat d = 1,84

— soluție de feroină: se cântăresc 1,485 g ortofenantrolină și 0,695 g sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) și se dizolvă în câțiva cm³ de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 cm³, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru: după Drews cantitatea de sol care trebuie luată în lucru și raportul dintre reactivii introduși, sunt în funcție de calitatea solurilor și redate în tabelul XVII.

Tabelul XVII

Cantitatea de reactivi folosită, în funcție de calitatea solului

Natura solurilor	*Cantitatea de sol. în g.*	*Cantitatea de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 N în cm³*	*Cantitatea de H_2SO_4 în cm³*
Soluri sărace în humus	5	15	10
Soluri humice	5	25	15
Soluri bogate în humus	3	25	15
Composturi de reziduuri	3	50	30
Composturi de gunoi	2	50	30
Composturi de gunoi cu conținut crescut de nămol sau fecale	1	50	30
Composturi de gunoi de vară, nămol obișnuit	0,5	50	30

Se cântărește cantitatea de sol după indicațiile lui Drews și se introduce într-un flacon Erlenmayer. Se adaugă reactivii necesari (bicromatul de potasiu și acid sulfuric), în proporțiile indicate și se pune pe baia de nisip încălzită în prealabil la 170—180°C, timp de 10'.

Paralel cu proba se pregăteşte o probă martor, introducându-se în flaconul Erlenmayer, numai reactivii fără sol. În timpul fierberii flaconul Erlenmayer se acoperă cu câte o pâlnie mică. După răcire se spală partea exterioară a pâlniei cu apă bidistilată şi proba se diluează încă de 3 ori volumul de apă bidistilată. Se adaugă 2—3 picături de feroină şi excesul de bicromat rămas, neconsumat, se titrează cu soluţia de sare Mohr standardizată, până ce indicatorul virează de la galben portocaliu prin verde la roşu.

Calcul: conţinutul de carbon în procente raportat la solul uscat

$$\text{la } 105\,^{\circ}\text{C} = \frac{(A - B) \cdot \text{normalitatea sării Mohr} \cdot 0{,}0024 \cdot k \cdot 100}{g}$$

A = cantitatea de sare Mohr folosită la titrarea probei martor în cm^3;
B = cantitatea de sare Mohr folosită la titrarea probei de sol;
0,0024 = echivalentul în g carbon pentru 1 cm^3 soluţie de bicarbonat de potasiu 0,2 N;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în g;
K = constanta de corecţie pentru umiditate.

Parrakova a dat o relaţie între gradul de poluare a solurilor şi conţinutul de carbon, după cum urmează:

Sol nepoluat	0—1% carbon organic
Sol uşor poluat	1—3% „ „
Sol mijlociu poluat	3—4% „ „
Sol puternic poluat	4—6% „ „

3.8.3.2. DETERMINAREA AZOTULUI TOTAL DIN SOL

În aprecierea procesului de autopurificare a solului poluat, un rol important în are şi azotul alături de carbonul organic. Dacă raportul dintre carbonul organic şi azotul total C/N este de aproximativ 20, mineralizarea substanţelor organice are loc fără greutate. Dacă raportul C/N este mai mare de 30, procesele de autopurificare întâmpină unele dificultăţi din cauza scăderii activităţii microorganismelor care sunt influenţate de prezenţa azotului. Cantitatea totală de azot din sol este formată din 90% azot organic şi numai 10% din azot mineral (amoniac, nitriţi şi nitraţi).

Determinarea azotului prin metoda Kjeldahl.

Principiul metodei: compuşii azotului organic sunt mineralizaţi în prezenţa acidului sulfuric şi a catalizatorilor, azotul este transformat în sulfat acid de amoniu, după care amoniacul este distilat şi prins într-o soluţie de acid boric.

Reactivi şi material necesar:

— acid sulfuric conc. d = 1,84 ;

— amestecul catalizator: se cântăresc 100 g sulfat de potasiu şi 10 g sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), se mojarează bine ;

— soluție de acid boric 4%: se cântăresc 20 g acid boric (H_3O_3B) și se trec într-un balon cotat de 500 cm³ cu apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;

— indicatorul Polonovski: se cântăresc 0,03 g albastru de metilen și 0,1 g roșu de metil. Se trec într-un balon cotat de 100 cm³ cu 60 cm³ alcool etilic. Se completează apoi la semn cu apă bidistilată. Amestecul de indicator are culoare verde în mediul alcalin, violet în mediul acid, iar la punctul de viraj culoarea albastru murdar. Se păstrează în sticlă brună;

— soluția de acid sulfuric 0,1 N: se măsoară 2,8 cm³ H_2SO_4 conc. d = 1,84 și se introduce într-un balon cotat de 1 000 cm³ în care se află 200 cm³ apă bidistilată. Se completează apoi volumul până la 1 000 cm³ cu apă bidistilată. Soluția se standardizează față de o soluție cu carbonat de sodiu de aceeași normalitate;

— soluție de hidroxid de sodiu 10 N: se cântăresc 400 g hidroxid de sodiu (NaOH) și se trec într-un flacon Erlenmayer, peste care se adaugă 800 cm³ apă bidistilată. După dizolvare completă și răcire se trece conținutul într-un balon cotat de 1 000 cm³ și se completează până la semn cu apă bidistilată;

— soluție de fenolftaleină 1%: 1 g fenolftaleină se introduce într-un balon cotat de 100 cm³ cu 70 cm³ alcool etilic, se completează la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru: se cântăresc 3 g sol uscat la aer și mărunțit, se introduce într-un balon Kjeldahl peste care se adaugă 6 g amestec catalizator (sulfatul de cupru este catalizator iar sulfatul de potasiu ridică punctul de fierbere al acidului sulfuric). Se adaugă 20 cm³ acid sulfuric concentrat. În gura balonului se pune o pâlnie și apoi balonul se așează în poziție înclinată pentru mineralizare. La început se supune la o flacără mică pentru a evita eliminarea afară a conținutului din balon și până încetează spumarea și apoi flacăra se mărește. Se continuă digestia probei până ce coloratia brună dispare complet. După răcire conținutul se trece cantitativ în balonul de distilare a unui aparat Parnas-Wagner. Volumul total din balonul de distilare trebuie să ajungă la jumătate, după care se adaugă câteva picături de fenolftaleină 1% și soluție de hidroxid de sodiu până se obține virajul roșu (mediul alcalin). Distilatul se prinde într-un flacon Erlenmayer în care s-au introdus 25 cm³ soluție de acid boric 4% și 2—3 picături de indicator Polonovski. Coloratia indicatorului în acidul boric este violet. În timpul distilării capătul refrigerentului este introdus în lichid (acid boric). Distilarea se continuă până ce volumul din flaconul Erlenmayer ajunge la aproximativ de 5 ori volumul inițial. Culoarea indicatorului virează în verde pe parcursul distilării din cauza alcalinizării mediului, datorită amoniacului care se distilă. La sfârșitul distilării, se scoate capătul refrigeratorului din lichid, înainte de a îndepărta flacăra. Se mai lasă un minut să distile și se spală capătul refrigerentului cu apă bidistilată. Se titrează boratul de amoniu format cu o soluție de acid sulfuric 0,1 N dintr-o microbiuretă până ce indicatorul virează de la verde la albastru murdar.

Calcul: N total % de sol uscat la 105°C $= \frac{N \cdot f \cdot 100 \cdot K \cdot 1,4}{g}$

N = cantitatea de acid sulfuric 0,1 N folosit la titrare;
f = factorul soluției de acid sulfuric 0,1 N;
K = factorul de corecție pentru umiditate;
1,4 — echivalentul în mg azot a unui cm^3 de soluție de acid sulfuric 0,1 N;
g = cantitatea de sol luată în lucru, în mg.

Observații: prin această metodă se determină azotul organic și cel amoniacal, nitrații și nitriții în procesul de digestie cu acid sulfuric se volatilizează.

Pentru a calcula cantitatea de azot organic se face diferența dintre azotul total obținut prin metoda Kjeldahl și azotul amoniacal.

3.8.3.3. DETERMINAREA POTENȚIALULUI REDOX AL SOLULUI

Activitatea microorganismelor din sol este influențată, în mare măsură, de potențialul de oxido-reducere (redox) a solului. Prin intermediul microorganismelor, energia chimică acumulată în substanțele organice, în urma proceselor de fotosinteză este eliberată prin procesele de oxido-reducere adică prin transferul de electroni de la elementul oxidat către un acceptor care se reduce. Prin aerisirea solului substanțele organice sunt degradate rapid, datorită activării microorganismelor, electronii rezultați din oxidarea substanțelor organice sunt transferați prin intermediul unui sistem enzimatic complex oxigenului prezent în aerul din sol. Dacă aerația solului este deficitară, intră în funcțiune alți acceptori de electroni, cum ar fi unele elemente minerale care posedă valențe variabile (Mn, Fe, N etc). În această fază potențialul redox scade și apoi înregistrează o creștere după mineralizarea substanțelor organice. Potențialul redox reprezintă o măsură adecvată a stării de igienă a solului după poluare cu diferite reziduuri industriale, menajere sau gunoi.

Potențialul redox al solurilor cu o aerație normală este cuprins între 475—650 mv. În solurile cu o mineralizare sporită a materiei organice, potențialul redox crește peste 650 mv, iar o scădere sub 450 mv se datorește reducerii oxigenului și are drept consecință inhibarea activității microorganismelor aerobe și stimularea celor anaerobe. La un potențial redox sub 400 mv elementele minerale se află la valențe inferioare.

3 8.3 3.1. METODA DE DETERMINARE „IN SITU"

Pentru a evita perturbările potențialului redox datorită prelevării probelor de sol, transportului și prelucrării acestora, se recomandă măsurătoarea potențialului redox „în situ".

Principiul metodei: se măsoară diferența de potențial dintre un electrod de platină și un electrod de referință cu potențial cunoscut (electrodul de calomel).

Reactivi și material necesar:

— potențiometru pentru determinarea potențialului redox alimentat de la baterii;

— electrod de platină;

— electrod de calomel (pentru referință).

Modul de lucru: la locul fixat pentru determinare se introduc ambii electrozi în sol la o adâncime de 5 cm și la o distanță de 3—5 cm unul de altul și se așteaptă 3' după care se citește diferența de potențial, chiar dacă nu s-a stabilizat aparatul.

Datorită faptului că valorile măsurate prezintă variații mari într-un interval destul de mic, este indicat să se facă cel puțin zece citiri pentru fiecare punct și apoi să se calculeze media. După determinarea potențialului redox se măsoară și pH-ul.

$$\text{Calcul: rH (potențial redox)} = \frac{E \times 0{,}058 \cdot pH}{0{,}029}$$

E = diferența de potențial în mv.

Observații: determinarea potențialului redox „in situ" este mai dificilă. Pentru o apreciere aproximativă se poate face măsurătoarea în laborator, folosind o suspensie apoasă de sol în raport de 1 : 1 (după Z. Borlan și C. Hera).

3 8 3.3.2. METODA DE DETERMINARE ÎN SUSPENSIE APOASĂ

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol proaspăt și se introduce într-o fiolă de cântărire tarată. Se ține la etuvă timp de o oră la 150°C. Se calculează umiditatea procentual. Într-un pahar Berzelius se cântăresc 50 g sol proaspăt. Cantitatea de apă bidistilată fiartă și răcăit, care trebuie adăugată peste sol, se calculează după relația;

$$\text{ml apă distilată pentru 50 g sol} = \frac{5000 - (50\ U)}{(100 + U)}$$

U = umiditatea solului în procente.

După adăugarea volumului necesar de apă, conținutul paharului se omogenizează cu o baghetă de sticlă și se lasă să stea 15' pentru echilibrare. În această suspensie bine omogenizată se introduc cei doi electrozi de platină și de calomel, se așteaptă 2' pentru stabilizare și apoi se măsoară diferența de potențial. În același timp se măsoară pH-ul. Calculul se face ca mai sus.

3.8.3.4. DETERMINAREA PESTICIDELOR DIN SOL

Folosirea preparatelor organice și anorganice ca mijloc de protecție a plantelor, are o importanță deosebită pentru poluarea solului. Importanța lor pentru igiena solului constă în efectul pe care îl au asupra unor grupe de organisme din sol care participă, în mare măsură, la procesele de autopurificare. Astfel, hidrocarburile clorurate acționează printr-un efect inhibitor deosebit asupra microorganismelor nitrificatoare, în timp ce alte grupe de substanțe pot fi stimulatoare pentru unele bacterii din sol.

Această grupă de substanțe poartă denumirea de substanțe fitofarmaceutice, antidăunători sau cel mai obișnuit pesticid. Această grupă mare de pesticide include insecticide (combaterea insectelor dăunătoare), erbicide, fungicide, acaricide, nematocide (viermi dăunători culturilor), algicide, rodenticide (contra rozătoarelor) etc.

Pesticidele aparțin diferiților compuși cu structură chimică specifică fiecărui grup ; cele mai importante sunt substanțe organoclorurate, organo-fosforice și derivați metil carbamici. Dintre acești compuși chimici cei mai toxici sunt cei organo-fosforici, care în general se descompun ușor în mediu. Compușii organo-clorurați au toxicitate mai mică, dar o persistență foarte mare.

3.8.3.4.1. DETERMINAREA PESTICIDELOR ORGANOCLORURATE (HCH și DDT) DIN SOL

Principiul metodei : extracția pesticidelor din sol folosind un amestec de eter de petrol și acetonă (2 : 1) purificarea extractului printr-o coloană de florisil și determinarea folosind gazcromatograful cu captură de electroni.

Recoltarea probelor de sol : (vezi determinarea arsenului) :

Aparatura și material necesar :

— balon cu slif pentru extracția la reflux (250 cm^3)

— refrigerent cu reflux

— pâlnii de separare de 250 cm^3

— coloană de sticlă sau pâlnie de separare cilindrică cu sulfat de sodiu (Na_2SO_4) anhidru (se pregătește astfel : se introduce în pâlnia de separare un dop de vată de sticlă peste care se adaugă 10—20 g sulfat de sodiu anhidru uscat în prealabil la 400°C timp de 2—4 ore).

— coloana cu florisil se pregătește astfel : într-un tub de sticlă cu diametrul de 2—3 cm și înălțimea de aprox. 25 cm se introduce un dop de vată de sticlă și apoi cca 10 g florisil activat în prealabil prin încălzire la 650°C timp de 3 ore. În momentul folosirii, florisilul trebuie din nou activat încălzindu-se 2—3 ore la 130°C și apoi se răcește în exicator. Peste stratul de florisil se adaugă un strat de sulfat de sodiu anhidru aproximativ 1 cm grosime.

Coloana astfel pregătită se spală cu eter de petrol în momentul folosirii.

— Gaz—cromatograf Carlo Erba — Fractovap 2700 T cu detector cu captură de electroni (^{63}Ni) coloana de sticlă cu 2,5% QF_1 1% CV_{11} și 0,5% × E_{60} depuse pe Gaz-chromat Q 80/100 mesh. Temperatura coloanei 190°C, detector 275°C și injector 230°C.

— eter de petrol proaspăt distilat (35—40°C)
— eter etilic
— acetonă
— sulfat de sodiu anhidru, uscat la 400°C 2—4 ore
— sulfat de sodiu, soluție 2%
— florisil (silicat de magneziu cu granulații de 0,08—0,15 mm)
— soluție etalon de γ HCH în acetonă și DDT 1 cm³ din această soluție conține 100 μg HCH și respectiv DDT.

Modul de lucru:

Pregătirea probei de sol pentru analiză: proba sol trebuie analizată în cel mult 24 ore de la recoltare. Dacă nu este posibil se poate păstra la rece maximum 4—5 zile.

Solul proaspăt se omogenizează într-un mojar și apoi se cântăresc 20 g direct în balonul cu șlif. Se adaugă 50 cm³ amestec de eter de petrol și acetonă (2 : 1) și se face extracția prin fierbere la reflux timp de 30 minute, pe bază de apă (în tot acest timp apa din baie nu trebuie să ajungă la fierbere iar în momentul când se introduce amestecul de solvent flacăra se stinge.

După răcire, se iau din supernatant 20 cm³ și se trec într-o pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 30 cm³ soluție de sulfat de sodiu 2%. Se agită pâlnia aprox. 2 minute și se lasă în repaus să se separe straturile. Stratul apos se trece în altă pâlnie de separare și se mai extrage de încă 2 ori cu câte 20 cm³ eter de petrol care se unesc în prima pâlnie. Se spală fracțiunile eterice de 2 ori cu câte 20 cm³ soluție de sulfat de sodiu 2%. După îndepărtarea soluției de sulfat de sodiu extractul eteric se trece cantitativ în eter de petrol în coloana cu sulfat de sodiu anhidru pentru îndepărtarea urmelor de apă și se prinde într-un flacon Erlenmayer.

Extractul eteric se trece apoi pentru purificare prin coloana de florisil. Înainte de folosirea coloanei se trec prin coloană 50 cm³ eter de petrol pentru spălarea coloanei și reglarea vitezei de curgere 5 cm³/minut.

După trecerea extractului eteric prin coloana de florisil, aceasta se spală cu cca 200 cm³ amestec 6% eter etilic în eter de petrol.

Extractul obținut se evaporă la sec pe bază de apă (încălzită la 50°C) și apoi se reia cu hexan normal pentru determinarea gaz-cromatografică.

— Se efectuează și o probă martor folosind 20 cm³ amestec de eter de petrol și acetonă (2 : 1) care se introduc într-o pâlnie de separare în care se află 30 cm³ soluție de sulfat de sodiu 2%. În continuare se procedează ca și pentru proba de sol.

Calcul:

$$\mu g \text{ pesticid/g sol uscat la } 105\,^{\circ}C = \frac{C \cdot d \cdot K}{g}$$

în care: C = concentrația în μg pesticid determinată cu gaz-cromatograful
d = diluția extractului de sol
K = factorul de corecție pentru umiditate
g = cantitatea de sol luată în lucru în grame.

3 8 3.4 2 DETERMINAREA PESTICIDELOR ORGANO-FOSFORICE

Folosirea pesticidelor organo-fosforice în agricultură a luat o extindere din ce în ce mai mare din cauza eficacității mari contra dăunătorilor și a rapidității cu care se degradează în produși netoxici sau mai puțini toxici. Din cauza toxicității lor foarte mari, este obligatoriu să se determine remanența lor în mediu. Din punct de vedere chimic pesticidele organo-fosforice sunt esteri ai acizilor fosforic, trifosforic, pirofosforic. Cei mai folosiți sunt: parationul, metilparation, diazinon, malation, Rogor etc.

Principiul metodei: extragerea pesticidului din sol cu un solvent potrivit și determinarea lui prin cromatografia pe strat subțire.

Reactivi și material necesar:

— aparat Soxhlet;
— acetonă;
— acetonă;
— plăci din sticlă de dimensiuni 20/20 cm;
— alumină G neutră;
— soluție de ester etilic de tetrabromfenolftaleină 0,2% în acetonă;
— soluție de azotat de argint: se cântăresc 0,5 g $AgNO_3$ și se trec într-un balon cotat de 100 cm^3 cu 25 cm^3 apă bidistilată. Se completează volumul până la 100 cm^3 cu acetonă;
— metilciclohexan;
— soluție de acid citric 5%; se cântăresc 5 g acid citric și se trec într-un balon cotat la 100 cm^3 cu 50 cm^3 apă bidistilată. Se completează volumul până la 100 cm^3 cu acetonă.

Modul de lucru: (după Grom și colab,) solul uscat la temperatura aerului mojarat și cernut se cântăresc 20 g și se introduc în cartușul unui aparat Soxhlet. Extracția se face cu acetonă. Se reduce volumul prin evaporare la 5 cm^3 și se spotează pe o placă pe care s-a întins un strat de alumină G. Solventul de migrare folosit este metilciclohexanul. Se lasă să migreze aproximativ 10 cm de la punctul de start. Placa cu alumină se usucă câteva minute la aer apoi se pulverizează uniform cu o soluție de 0,2% ester etilic de tetrabromfenolftaleină în acetonă. Placa se colorează în albastru. Se pulverizează apoi cu o soluție de azotat de argint (0,5%). După 2' plăcile se pulverizează din nou cu o soluție de

acid citric 5% şi spoturile de derivaţi organofosforici se colorează în albastru intens sau purpuriu pe un fond galben. Maximum de intensitate se observă după 5' de la pulverizarea cu acid citric. După 10' se estompează, deoarece fondul se colorează de la galben la albastru verde. La o nouă pulverizare cu o soluţie de acid citric, fondul revine din nou la culoarea galbenă, spoturile apărând iar diferenţiate. Parale cu probele se spotează şi etaloanele, iar spoturile astfel obţinute se compară calitativ şi cantitativ cu etaloanele folosite.

3.8.3.4.3. DETERMINAREA PESTICIDELOR CARBAMICE

Pesticidele carbamice sunt folosite pentru protecţia plantelor pe scară din ce în ce mai mare din cauza persistenţei lor scăzute în sol şi a gradului de toxicitate redus pentru animalele cu sânge cald. Cele mai răspândite sunt sevinul (carbarilul), methiocarbul etc.

3.8.3.4.3.1. **Metoda colorimetrică pentru determinarea pesticidelor carbamice**

Principiul metodei: pesticidul se extrage din sol cu un solvent potrivit şi apoi se determină colorimetric folosind fluoboratul de p-nitrodiazobenzen cu care formează un colorant stabil, colorimetrabil.

Reactivi şi material necesar:

— acetonă;
— clorură de metilen;
— polietilenglicol 1% în clorură de metilen;
— evaporator rotativ;
— soluţie de fluoborat de p-nitrodiazobenzen: se cântăresc 0,05 g fluoborat de p-nitrodiazobenzen se trec cantitativ într-un balon cotat de 50 cm^3 cu 10 cm^3 de alcool metilic. Se completează la semn cu acid acetic;
— soluţia etalon stoc de sevin: se cântăresc 0,050 g sevin (1-naftil-N-metilcarbamat) şi se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 cm^3 cu clorură de metilen.

1 cm^3 din această soluţie conţine 500 μg sevin.

— soluţia etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 1 000 ori (0,1 cm^3 soluţie stoc diluată până la 100 cm^3 cu clorură de metilen).

1 cm^3 din această soluţie conţine 0,5 μg sevin.

Această soluţie se prepară extemporaneu.

— soluţie de hidroxid de potasiu 0,1 N în aclool metilic: se cântăresc 1,2 g hidroxid de potasiu (KOH) şi se dizolvă în alcool metilic în balon de 200 cm^3. Se completetază la semn cu alcool metilic;
— acid acetic.

Modul de lucru: se cântăresc 25 g sol uscat la temperatura aerului și mojarat și se introduc într-un pahar Berzelius peste care se adaugă 50 cm^3 clorură de metilen și se agită cu un agitator magnetic timp de o oră. Se filtrează apoi printr-o pâlnie Büchner prevăzută cu o hârtie de filtru și acoperită cu un strat fin de Celită 545 care a fost suspendată în clorură de metilen. În filtrat se adaugă 1 cm^3 soluție de polietilenglicol 1% care fiind greu volatil, împiedică evaporarea în timpul extracției. Se evaporă la evaporatorul rotativ la 25—30 °C până aproape de sec, după care se continuă evaporarea la sec la temperatura camerei. Evaporarea la cald se face cu atenție pentru a nu pierde produsul, deoarece produșii carbamici au o instabilitate termică.

În proba evaporată la sec se introduc 2 cm^3 soluție de hidroxid de potasiu 0,1 N în alcool metilic și se lasă să stea în repaus 5' pentru a se face hidroliza, după care se adaugă 17 cm^3 acid acetic, agitând continuu. Se introduce 1 cm^3 soluție de fluoborat de p-nitrodiazobenzen și după 1' se citește extincția la un spectrofotometru la lungimea de undă de 475 nm în cuva de 1 cm drum optic.

Valoarea extincției se interpolează pe o curbă de etalonare întocmită astfel: într-o serie de flacoane Erlenmayer de 50 cm^3 se introduc cantități progresive din soluția etalon de lucru (0,5 μg/cm^3) 1; 3; 5; 7; 9; 10 cm^3 care corespund la 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5 μg sevin. Se completează volumul până la 25 cm^3 cu clorură de metilen și se adaugă în fiecare flacon câte 1 cm^3 soluție polietilenglicol 1%. Se introduce fiecare concentrație la evaporatorul rotativ și se evaporă până aproape de sec, continuându-se evaporarea la temperatura camerei până la sec. Se continuă apoi ca și în cazul probei care cuprinde extractul de sol. După citire la spectrofotometru, cu valorile obținute pentru fiecare concentrație se trasează curba.

Calcul: μg sevin/g sol uscat la 105 °C = $\frac{C \cdot K}{g}$

C = concentrația în μg sevin din proba de extract de sol luat în lucru;
K = coeficientul pentru umiditate;
g = cantitatea de sol, luată în lucru în g.

3.8.3.4.3.2. Metoda cromatografică pe strat subțire pentru determinarea pesticidelor carbamice

Principiul metodei: pesticidele carbamice extrase din sol cu un solvent potrivit sunt separate și identificate prin cromatografia în strat subțire.

Reactivi și material necesar: plăci cu strat de alumină G neutră sau de silicagel G—HR de 0,25 mm:

— agent de migrare: amestec de acetonă — benzen 1 : 4 sau eter etilic toluen (1 : 3);

— soluție de KOH 1 N în alcool etilic; se cântăresc 5,6 g KOH și se trece într-un balon cotat de 100 cm³, se dizolvă în foarte puțină apă apoi se completează la semn cu alcool etilic;

— soluție de fluoborat de p-nitrodiazobenzen: se cântăresc 0,05 g fluoborat de p-nitrodiazobenzen și se dizolvă în câțiva cm³ de soluție de dietilenglicol 10% în alcool, într-un balon cotat de 200 cm³. Se completează la semn cu soluție de dietilenglicol 10% în alcool;

— soluția etalon de sevin se prepară din soluția etalon stoc folosită la metoda colorimetrică, diluată de 100 ori cu clorură de metilen.

1 cm³ din soluția diluată 5 μg sevin.

Modul de lucru: după extragerea pesticidului din sol, așa cum s-a arătat la metoda colorimetrică se evaporă până aproape la sec la evaporatorul rotativ, apoi se continuă evaporarea până la sec la temperatura camerei. Reziduul se redizolvă în 1 cm³ de clorură de metilen și se spotează pe placa cromatografică. Dacă se folosește placa de alumină G se usucă în prealabil la 80°C timp de 30'. Spotarea se face cu o micropipetă. Paralel se spotează și din soluția etalon cu concentrații corespunzătoare de la 0,05 μg până la 0,1 μg sevin. Placa se introduce în solventul de migrare. După migrarea spoturilor, plăcile se usucă la întuneric și apoi se stropesc cu o soluție de KOH 1 N în alcool pentru realizarea hidrolizei și obținerea derivaților hidroxilați. Se introduce placa după stropirea cu soluția alcalină la etuvă la temperatura de 100°C timp de 4—5'. Se scot plăcile din etuvă și după răcire se stropesc cu o soluție de fluoborat de p-nitrodiazobenzen care colorează spoturile în albastru în prezența sevinului.

Intensitatea spoturilor care conțin proba, se compară cu spoturile etaloanelor și se obține concentrația în μg sevin din proba spotată.

Calcul: μg sevin/g sol uscat la 105°C $= \frac{C \cdot D \cdot K}{g}$

C = concentrația în μg sevin din proba spotată;
D = factorul cu care se multiplică pentru a afla concentrația în toată cantitatea de sol luată în lucru;
K = coeficient pentru umiditate;
g = cantitatea de sol luată în lucru în g.

4. METODE BIOCHIMICE UTILIZATE ÎN APRECIEREA EFECTULUI POLUANȚILOR DIN MEDIU ASUPRA ORGANISMULUI

În cercetarea acțiunii poluanților din mediu asupra sănătății, se folosesc o serie de teste biochimice cu ajutorul cărora se poate diagnoastica gradul de expunere la poluantul respectiv, incluzând și riscul de îmbolnăvire (diagnostic epidemiologic) precum și apariția semnelor de intoxicație (diagnostic clinic.).

Din bateria largă de teste biochimice folosite, am selecționat pe cele mai frecvent practicate în diagnosticul epidemiologic pentru poluanți cu răspândire relativ mare.

4.1. DETERMINAREA SULFIȚILOR DIN SÂNGE

Generalități: Prezența sulfiților în sânge a fost considerată ca indicator de expunere la bioxid de sulf. Inconstanța cu care au fost puși în evidență, reduce semnificația acestui indicator biochimic la expunerile la concentrații ridicate.

Principiul metodei: bioxidul de sulf din sânge formează cu reactivul fuxin formolic un complex colorat a cărui intensitate este proporțională cu concentrația.

Reactivi: — formaldehidă, soluție 40%
— pararozanilină 3% în soluție alcoolică
— reactiv fuxin-formolic: 90 ml apă bidistilată se introduc într-un cilindru gradat de 100 ml peste care se adaugă 4,8 ml H_2SO_4 conc. (d = 1,84). După răcire se adaugă 1,6 ml soluție alcoolică de pararozanilină. Se lasă câteva minute apoi se introduce 1 g de cărbune activ, agitându-se timp de 3 minute după care se lasă în repaus 30'. Se filtrează și în filtratul slab gălbui și transparent se adaugă picătură cu picătură sub agitare continuă soluție de formaldehidă, până la apariția unei colorații

slab roz-violet abia perceptibilă dar care nu dispare. Se completează apoi filtratul până la 100 ml cu apă bidistilată. Soluţia se păstrează la rece 3—4 zile.

— hidroxid de potasiu, soluţie alcoolică 1%.

— soluţie saturată de clorură mercurică ($HgCl_2$)

— soluţie etalon stoc pentru bioxid de sulf: 0,1168 g sulfit de sodiu anhidru, se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml în câţiva ml de apă bidistilată apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie corespunde la 1 mg SO_2.

— soluţie etalon de lucru se prepară din soluţia stoc diluată de 100 ori.

1 ml din această soluţie conţine 10 μg SO_2.

Recoltarea probelor de sânge: sângele se recoltează din deget pe un anticoagulant.

Modul de lucru: într-o eprubetă de centrifugă se introduc 0,5 ml soluţie alcoolică de KOH 1%, 2,2 ml apă bidistilată şi 0,2 ml sânge. Eprubeta se agită timp de 2—3 minute apoi se adaugă 1 ml soluţie saturată de clorură mercurică , agitând din nou. Se centrifughează la 4 000 turaţii timp de 5 minute şi apoi se iau cu atenţie din supernatant 2 ml şi se introduc într-o eprubetă peste care se adaugă 4 ml reactiv fuxin-formolic. După 5' se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 570 nm în cuva de 1 cm. Valoarea extincţiei se raportează la curba de etalonare care se întocmeşte după schema de mai jos:

Concentraţia SO_2/probă	μg	0	1	3	5	7	9	10
Soluţia etalon de lucru	ml	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Apă bidistilată	ml	1,5	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,5
Soluţia de clorură mercurică	ml	câte 0,5 ml						
Reactiv fuxin-formolic	ml	câte 4 ml						

După fiecare adăugare de reactiv se agită eprubetele. Se lasă apoi 5' în repaus şi se citeşte extincţia în acelaşi condiţii ca şi proba. Se trasează curba de etalonare.

Calcul: mg $SO_2\% = \frac{C}{V \cdot 10}$

C = concentraţia în μg SO_2 din proba de sânge

V = cantitatea de sânge luată în lucru, în ml.

4.2. DETERMINAREA FLUORULUI DIN URINĂ

Generalităţi: calea principală de eliminare a fluorului din organism este cea renală. La o ingestie normală de fluor, concentraţia fluorului urinar este proporţională cu ingestia. Dacă organismul este expus la con-

centrație crescută de fluor, nivelul fluorului din urină crește, dar fără a se menține proporționalitatea cu gradul de expunere.

Principiul metodei: fluorul este separat din urină prin microdifuzie sub formă de HF, care este prins pe o peliculă de hidroxid de sodiu ca fluorură de sodiu. Dozarea se face colorimetric, prin decolarea lacului SPADNS — azotat de thoriu, proporțional cu concentrația fluorului.

Reactivi și material necesar: — hidroxid de sodiu: soluție alcoolică 0,05 N;

— acid percloric 70%;

— azotat de thoriu 0,004 M: 0,220 g azotat de thoriu [$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$] se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml și se completează apoi la semn cu apă bidistilată;

— SPADNS, 0,004 M: 0,2282 g SPADNS (parasulfofenil-azo-1,8-hidroxi-3,6-naftalindisulfonat) se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

— etalon stoc pentru fluor: 0,4421 g fluorură de sodiu, uscată timp de câteva ore la etuvă la 105°C, se dizolvă în câțiva ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluție conține 0,2 mg F

— soluția etalon de lucru se prepară din soluția stoc care se diluează de 20 ori;

1 ml din soluția de lucru conține 10 μg F

— sulfat de argint, pulbere;

— acid clorhidric 0,05 N se prepară din soluția de HCl 0,1 N diluată de 2 ori;

— prepararea lacului de SPADNS — azotat de thoriu;

— 2,5 ml soluție de azotat de thoriu 0,004 M;

— 0,5 ml soluție SPADNS 0,004 M;

— 0,04 ml soluție de HCl 0,05 N, se completează până la 100 ml cu apă bidistilată;

— apă bidistilată: apă distilată tratată cu hidroxid de sodiu (4—5 granule pentru 2 litri apă) și permanganat de potasiu (2—3 cristale pentru 2 litri apă) se distilează din nou. Primii 50 ml din distilat se aruncă;

— cutii din polistiren folosite la ambalajul medicamentelor (faringosept sau B complex);

— capace din plastic cu care se astupă flacoanele de vitamina C.

Recoltarea: recoltarea se face din urina din prima emisiune de dimineața sau mai corect din urina din 24 ore, într-un recipient de polistiren.

Modul de lucru: 2 ml urină se introduc într-un căpăcel de plastic care se amplasează în capacul unei cutii de polistiren. În corpul aceleiași cutii se introduce 1 ml soluție alcoolică de hidroxid de sodiu și se lasă la etuvă la 60°C pentru evaporarea alcoolului și formarea peliculei de hidroxid de sodiu.

În căpăcelul cu urina se introduc 0,1 g sulfat de argint și 2 ml acid percloric, se închide imediat cutia și se lipește o fâșie de leucoplast în jurul cutiei pentru a evita pierderile de fluor.

Paralel cu proba, în condițiile identice se procedează pentru proba martor (apă bidistilată) și 5 etaloane care conțin cantități succesive de

fluor (1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 μg F) introducându-se în fiecare căpăcel câte 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 și 1,0 ml soluție etalon de lucru de fluorură de sodiu. Se completează apoi volumul cu apă bidistilată până la 2 ml. În continuare se procedează ca și pentru proba de urină.

Cutiile bine închise se introduc în etuvă la 58°—60°C, timp de 20 ore pentru realizarea difuziei.

Se scot cutiile de la etuvă și în corpul cutiei unde s-a realizat pelicula de hidroxid și fixarea fluorului se introduc 2 ml apă bidistilată, 4 ml acid clorhidric 0,05 N și 4 ml lac SPADNS-azotat de thoriu.

După 10′ se citește extincția la spectrofotometru la lungimea de undă de 580 nm în cuva de 1 cm. Cu valorile extincțiilor obținute pentru proba martor și etaloane se trasează o curbă.

Calcul: mg F/dm³ =

C = concentrația în μg fluor din proba de urină luată în lucru

V = cantitatea de urină luată în lucru, în ml.

Obs.: concentrația fluorului în urină la o expunere normală de fluor este între 0,5—1,5 mg/dm³.

4.3. DETERMINAREA MERCURULUI DIN URINĂ

Generalități: creșterea concentrației mercurului în urină poate indica depozitarea de mercur sau intoxicație cu acest metal. Totuși rezultatele sunt neconstante, după pătrunderea în organism mercurul dispărând repede din sânge în urină. Mai constant și cu valoare mai ridicată pentru diagnosticul de expunere este determinarea Hg în păr și unghii.

Principiul metodei: (vezi determinarea mercurului în aer).

Reactivi: (vezi determinarea mercurului în aer).

Recoltarea probelor: urina se recoltează din prima emisiune de dimineață sau din urina colectată în 24 ore (vasele în care se face recoltarea trebuie bine clătite cu soluție de acid azotic (1 :25) și apoi cu apă bidistilată.

Modul de lucru: într-o capsulă de porțelan se introduc 50 ml urină, 5 ml H_2SO_4 concentrat (d = 1,84) și 15 ml soluție saturată de permanganat de potasiu. Se încălzește moderat pe baia de nisip fără a ajunge la fierbere, acoperind vasul cu o sticlă de ceas, până ce lichidul supernatant devine limpede și incolor prezentând pe fundul vasului un precipitat brun. Dacă precipitatul lipsește înseamnă că trebuie să se mai adauge soluție de permanganat de potasiu și se continuă încălzirea până ce lichidul supernatant se decolorează complet. După răcire excesul de permanganat se îndepărtează cu hidroxilamină adăugând picătură cu picătură până la dispariția precipitatului brun și apoi un exces de 5 ml hidroxilamină. Se trece proba cantitativ într-o pâlnie de separare, se ajustează pH-ul la 1,2—2,0 așa cum s-a arătat la determinarea mercurului din aer și se procedează în continuare la fel ca și la aer.

Calcul: μg mercur/dm³ urină = C × 20

C = concentrația în μg mercur din proba de urină luată în lucru μg mercur/urina din 24 ore = $C \times 20 \times V_{24}$

V_{24} = cantitatea de urină colectată în 24 ore, în litri.

Obs.: valoarea normală a mercurului în urină este de 30 μg/urina din 24 ore.

4.4. DETERMINAREA MERCURULUI DIN PĂR

Principiul metodei: același ca la determinarea mercurului din apă.

Reactivi: (vezi determinarea mercurului din apă).

Modul de lucru: în balonul cu fundul rotund de la aparatul de distilat mercur se introduc 2 g păr (prelucrat ca la determinarea arsenului din păr), câțiva ml de apă bidistilată, 10 ml acid azotic, 10 ml apă oxigenată și 2 ml clorură stanoasă 10% în acid clorhidric. Se fixează balonul la aparat și se dă drumul la foc foarte încet. Se distilează aproximativ 1/2 oră și se continuă determinarea la fel ca la determinarea mercurului în din apă.

4.5. DETERMINAREA PLUMBULUI ÎN SÂNGE

Generalități: plumbul se găsește în sânge atât sub formă anorganică cât și legat de unele substanțe organice. Cea mai mare parte a plumbului din sânge, se găsește în eritrocite. Concentrația plumbului din sânge ne dă indicații cu privire la ingestia și eliminarea lui din organism, mai precis la cantitatea de plumb pe care organismul o fixează.

Principiul metodei: — după mineralizarea substanțelor organice din sânge plumbul se determină având la bază același principiul ca pentru determinarea acestui element din apă și aer.

Reactivi (vezi determinarea în apă și aer) în plus:

— acid tricloracetic 10% și 5%

— acid percloric 70%.

Recoltarea: sângele se recoltează prin puncție venoasă cu un ca sterilizat prin fierbere în apă distilată, pe fluorură de sodiu (0,1 g) ca anticoagulant.

Modul de lucru: 10 ml sânge bine omogenizat se introduc într-o eprubetă de centrifugă de 50 ml în care se află 10 ml apă bidistilată. Se amestecă cu o baghetă de sticlă pentru a se realiza hemoliza și apoi se adaugă 10 ml acid tricloracetic 10% ,cu picătura sub agitare continuă. Se lasă apoi o oră în repaus și se centrifughează la 3 000 turații, timp de 5'. Supernatantul se trece într-o capsulă de porțelan. În eprubeta de centrifugă se mai adaugă 10 ml acid tricloracetic 5% și se amestecă bine centrifugându-se din nou. Supernatantul se separă în aceeași capsulă. Peste fracțiunile extrase în tricloracetic se adaugă 5 ml acid azotic concentrat (d = 1,42) și se încălzește pe baia de nisip până rămân aproximativ

5 ml lichid. După ce s-a răcit se adaugă 0,5 ml acid percloric 70% și se încălzește din nou pe baia de nisip până la uscare. Dacă reziduul nu este alb se mai adaugă 1 ml acid azotic și 2—3 picături de acid percloric și se evaporă din nou la sec. Se repetă operația până ce reziduul este perfect alb. Se adaugă apoi 2 ml apă bidistilată și se evaporă iarăși până la sec. Peste reziduul uscat se adaugă 10 ml acid azotic (1 : 25) și apoi conținutul se trece cantitativ într-o pâlnie de separare cu porțiuni mici de apă bidistilată (să nu depășească volumul final 40 ml). Se adaugă 15 ml soluție tampon și dacă proba se tulbură se mai adaugă soluție tampon până la limpezirea completă.

Paralel se face o probă martor folosind 15 ml acid tricloracetic care se tratează la fel ca și proba.

În continuare se procedează la fel ca pentru determinarea plumbului în apă și aer.

Calcul: μg Pb/100 ml sânge = C × 10

C = concentrația în μg Pb din proba de sânge luată în lucru;

Obs.: valoarea normală a plumbemiei este de 30 μg/100 ml sânge.

4.6. DETERMINAREA PLUMBULUI ÎN URINĂ

Generalități: plumbul în urină se găsește sub formă de combinații organice și anorganice. Concentrația plumbului din urină ne poate da unele indicații cu privire la impregnarea organismului cu plumb.

Principiul metodei: (vezi determinarea Pb în sânge).

Reactivi: (vezi determinarea plumbului în apă și aer) în plus:

— permanganat de potasiu, soluție saturată: 10 g permanganat de potasiu se introduc într-un vas în care se află 100 ml apă bidistilată. Se agită bine și apoi se lasă în repaus să se depună excesul. Se filtrează prin filtru de sticlă G_3;

— soluție de hidroxilamină 10%; 50 g hidroxilamină hidrolorică se dizolvă în 400 ml apă bidistilată. Se adaugă o picătură de roșu de fenol și se ajustează pH-ul la 6,8 cu o soluție de amoniac concentrată până se obține virajul roz. Se deplumbează trecând soluția ntr-o pâlnie de separare și se adaugă porțiuni succesive de ditizonă, până ce ditizona nu-și mai modifică culoarea verde. Se îndepărtează stratul de ditizonă și se adaugă în pâlnie porțiuni mici de cloroform pentru îndepărtarea excesului de ditizonă. Se trece soluția într-un balon cotat de 500 ml și se completează la semn cu apă bidistilată.

Recoltarea: urina se recoltează în vase bine spălate cu detergent și apoi clătite cu o soluție de acid azotic 1 : 10 și cu apă bidistilată. Recoltarea urinei se face din prima emisiune de dimineață sau din urina colectată în 24 ore.

Modul de lucru: într-o capsulă de porțelan se introduc 25 ml urină și se adaugă 2,5 ml acid azotic (d = 1,42) și 8,5 ml soluție saturată de permanganat de potasiu. Se încălzește pe baia de nisip, moderat, până ce lichidul supernatant devine limpede și incolor. Pe fundul vasului tre-

buie să persiste un rest de precipitat brun. În caz contrar se mai adaugă câțiva ml de permanganat continuându-se încălzirea. După răcirea parțială a soluției, se tratează excesul de permanganat cu hidroxilamină, adaugându-se picătură cu picătură până la dispariția completă a precipitatului brun și apoi un exces de 2 ml.

Paralel cu proba de urină se face un martor cu apă bidistilată și care se lucrează în aceleași condiții ca și proba.

Se trece conținutul din capsulă cantitativ într-o pâlnie de separare cu porțiuni mici de apă bidistilată să nu depășească 40 ml. Se adaugă 15 ml soluție tampon. În caz că proba se tulbură după adăugarea tamponului, se va mai adăuga soluție tampon până la limpezirea completă.

În continuare se procedează la fel ca pentru determinarea plumbului în apă și aer.

Calcul: $\mu g \ Pb/dm^3 \ urină = \frac{C}{V} \cdot 1\,000$ sau

$$\mu g \ Pb/urină \ din \ 24 \ ore = \frac{C}{V} \cdot V_{24}$$

C = concentrația în μg Pb din proba de urină luată în lucru
V = cantitatea de urină luată în lucru, în ml
V_{24} = cantitatea totală de urină eliminată în 24 ore în ml.

Obs.: Valoarea normală a plumbului în urină este de 50 μg/urină/24 ore.

4.7. DETERMINAREA ENZIMEI Δ AMINO-LEVULINIC DEHIDRAZA (ALA-DEHIDRAZA)

Generalități: enzima ALA-dehidraza intervine în biosinteza hemului la etapa de cuplare a celor două molecule de acid Δ amino-levulinic pentru a forma porfobilinogenul, precursorul nucleului porfirinic. Activitatea acestei enzime este inhibată în cazul expunerii organismului la plumb.

Principiul metodei: activitatea ALA-dehidrazei se determină prin dozarea colorimetrică a porfobilinogenului din sânge înainte și după incubarea sângelui total cu acid Δ amino-levulinic ca substrat.

Reactivi: — acid Δ amino-levulinic 0,01 M; 0,1311 g acid Δ amino-levulinic sau 0,1676 g acid Δ amino-levulinic clorhidrat se dizolvă în 80 ml apă bidistilată. Se ajustează pH-ul la 7 cu bicarbonat de sodiu și apoi se completează volumul la 100 ml cu apă bidistilată. Se poate păstra 3 zile la rece;

— reactiv Ehrlich: 1 g para-dimetilaminobenzaldehida se dizolvă în 30 ml acid acetic glacial, apoi se adaugă 8 ml acid percloric 70% și se completează volumul până la 50 ml cu acid acetic glacial. Se poate păstra maximum 7 zile la rece;

— deproteinizant: acid tricloracetic 10%: 10 g acid tricloracetic se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată, se adaugă apoi 2,7 g clorură

mercurică ($HgCl_2$) şi se completează volumul până la 100 ml cu apă bidistilată.

Recoltarea probelor: sângele se recoltează prin puncţie venoasă pe heparină.

Modul de lucru: în 2 eprubete de centrifugă care se notează cu P şi M se introduc în fiecare câte 0,2 ml sânge heparinizat şi 1,3 ml apă bidistilată, se amestecă uşor şi apoi se introduc într-o baie termostat la 37° timp de 10′ pentru realizarea hemolizei. În eprubetă P se introduce 1 ml acid Δ amino-levulinic (substrat) iar în eprubeta M 1 ml acid tricloracetic, se agită şi apoi 1 ml acid amino-levulinic. Ambele eprubete se ţin la incubat timp de 60′ la 37°. După incubare se adaugă şi în eprubeta P 1 ml acid tricloracetic. Se centrifughează ambele eprubete la 3 000 turaţii timp de 10′. Se ia din supernatant câte 1 ml şi se introduce în alte 2 eprubete peste care se adaugă 1 ml reactiv Ehrlich, se agită şi după exact 5′ se măsoară extincţia la spectrofotometru, la lungimea de undă de 555 nm în cuva de 1 cm faţă de blanc, preparat din 1 ml apă bidistilată şi 1 ml reactiv Ehrlich.

Calcul: unităţi ALA-dehidraza/ml eritrocite $= \frac{12{,}5 \times E_{60} - E_0}{\%\ \text{hematocrit}}$

E_{60} = valoarea extincţiei probei din eprubetă P.

E_0 = valoarea extincţiei din eprubeta M.

Obs.: se consideră ca valori normale pentru activitatea ALA-dehidrazei 25 unităţi/l de eritrocite.

4.8. DETERMINAREA HEMATOCRITULUI (VOLUMUL ERITROCITELOR)

Principiul metodei: sângele se centrifughează şi se separă eritrocitele de plasmă iar prin evaluarea raportului cantitativ între ele se obţine volumul eritrocitelor.

Reactivi şi material necesar:

— centrifugă;

— anticoagulant — heparina;

— material pentru recoltarea sângelui prin puncţia venoasă;

— hematocrit: un tub gradat care se poate adapta la o centrifugă şi pe care se poate citi exact înălţimea coloanei de eritrocite.

Recoltarea probei de sânge: sângele se recoltează prin puncţie venoasă pe heparină (o pictură de heparină este suficientă pentru 5 ml sânge).

Modul de lucru: sângele se introduce în hematocrit şi se centrifughează la 4 000 turaţii timp de 20′. După centrifugare se măsoară înălţimea „h" a coloanei de eritrocite şi înălţimea „H" a coloanei totale de sânge. Dacă tubul este gradat în mm se face citirea direct, dacă nu este gradat, înălţimea se măsoară cu ajutorul unei rigle.

Calcul: $\text{hematocrit}\% = \frac{100 \times h}{H}$

h = înălțimea coloanei de eritrocite, în mm;
H = înălțimea coloanei totale de sânge, în mm.;
Exemple: dacă h = 20 diviziuni și H = 50 diviziuni atunci valoarea hematocritului $= \frac{100 \times 20}{50} = 40\%$; deci din 100 ml sânge 40 ml sunt reprezentați de eritrocite și 50 ml de plasmă.

Obs.: valori normale ale hematocritului: bărbați 44,9%; femei 40,7%.

4.9. DETERMINAREA ACIDULUI Δ AMINO-LEVULINIC ÎN URINĂ

Generalități: ca și coproporfirinele, concentrația acidului delta-amino-levulinic crește în urină în expunerea organismului la concentrații crescute de plumb în urma perturbării biosintezei hemului produsă de prezența plumbului.

Principiul metodei: acidul Δ amino-levulinic se separă din urină prin reținerea lui pe o coloană cu rășini schimbătoare de ioni, cationică și determinarea colorimetrică cu reactivul Ehrlich.

Reactivi și material necesar: — hidroxid de sodiu 1 N
— acid clorhidric 1 N și 2 N
— tampon acetat, pH = 4,6 : 136 g acetat de sodiu, se dizolvă în aproximativ 700 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 1 000 ml. Se adaugă 57 ml acid acetic glacial și se ajustează pH-ul la 4,6, dacă este cazul, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.
— acetat de sodiu 2 M; 272 → 1 000
— acid acetic glacial;
— acid acetic soluție 1 M și 0,2 M; 61 ml → 1 000
— acetilacetonă;
— acid percloric 70%;
— rășină cationică DOWEX 50—×8, granulație 200—400 mesh, forma H^+. Condiționarea: 50—100 g rășină se introduc într-un pahar Berzelius peste care se adaugă hidroxid de sodiu 1 N, de 10 ori mai mult volumul rășinii și se lasă până a doua zi. Se decantează și se spală cu apă bidistilată până ce apa de spălare are reacție neutră. Se adaugă acid clorhidric 1 N, de 10 ori volumul rășinii și apoi se spală din nou cu apă bidistilată până la neutralizare. Se păstrează la rece acoperită cu apă bidistilată;
— rășina anionică (pentru îndepărtarea porfobilinogenului) rășina DOWEX 2—×8 sau DOWEX 1—×8 cu granulația de 200—400 mesh sub formă de acetat. Condiționarea: 50—100 g rășină se introduc într-un pahar Berzelius și se adaugă apă bidistilată de 10 ori mai mult volumul rășinii și apoi se decantează și se adaugă acetat de sodiu, iar după decantare se spală cu apă bidistilată până ce apa de spălare nu mai dă reacția clorului cu azotat de argint. Se păstrează la rece acoperită cu apă bidistilată.

Răşinile astfel condiţionate se introduc în câte o seringă din material plastic, de 10 ml în felul următor: se introduce întâi un disc de hârtie de filtru peste care se adaugă răşina (cu o pipetă cu vârful tăiat) până formează un strat de cca 1,5 cm înălţime. Deasupra stratului de răşină se pune un alt disc de hârtie de filtru. Coloanele astfel pregătite se pot păstra la rece 2—3 zile având grijă să fie acoperite cu apă distilată.

— reactiv Ehrlich: 1 g para-dimetilaminobenzaldehida se dizolvă în 30 ml acid acetic glacial, se adaugă 8 ml acid percloric 70% şi se completează volumul, până la 50 ml cu acid acetic glacial. Reactivul are o culoarea gălbuie.

Recoltarea probelor: urina se recoltează din prima emisiune de dimineaţă sau din urina colectată în 24 ore şi se lucrează cât se poate de repede.

Modul de lucru: cele 2 coloane se aşează una deasupra celeilalte având grijă ca deasupra să fie coloana anionică. Se introduc în coloane 8 ml apă bidistilată şi se aşteaptă să treacă complet prin cele două coloane. Se introduce apoi 1 ml urină şi se lasă să treacă complet în ambele coloane (în coloana anionică s-a reţinut porfobilinogenul iar în cea cationică acidul Δ-amino-levulinic (ALA).

În coloana cationică se introduc 7 ml acetat de sodiul 1 M care este prins într-o eprubetă gradată de 10 ml. Se completează volumul la 10 ml cu soluţie tampon de acetat şi se adaugă apoi 0,2 ml acetilacetonă, se agită bine eprubeta apoi se introduce într-o baie de apă la fierbere, timp de 10'. Se răceşte sub jet de apă. Se iau 2 ml, se trec în altă eprubetă se adaugă 2 ml reactiv Ehrlich şi se amestecă bine. Se lasă în repaus 15' apoi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 553 nm in cuva de 1 cm. Citirile se fac faţă de un martor preparat din 2 ml apă bidistilată şi 2 ml reactiv Ehrlich.

Calcul: mg ALA/dm^3 urină $= E_{553} \times 47{,}6$.

Obs.: dacă dorim să determinăm şi porfobilinogenul se procedează astfel: în coloana anionică se adaugă 4 ml acid acetic 1 M şi după ce au trecut complet şi au fost prinşi într-o eprubetă gradată de 10 ml, se mai adaugă încă 3 ml acid acetic 0,2 M, prinzându-se în aceeaşi eprubetă. Se completează volumul din eprubetă până la 10 ml cu apă bidistilată. Se iau 2 ml din această eprubetă şi se introduc în alta, peste care se adaugă 2 ml reactiv Ehrlich. Se lasă în repaus 3' şi apoi se citeşte extincţia la spectrofotometru la lungimea de undă de 555 nm în cuva de 1 cm.

Calcul: μg PBG/dm^3 urină: $E_{555} \times 126$.

— Valoarea normală a acidului Δ amino-levulinic în urină este de 5,2 mg/urina din 24 ore.

4.10. DETERMINAREA PORFIRINELOR URINARE

(coproporfirine şi uroporfirine)

Generalităţi: perturbarea biosintezei hemului este unul din efectele toxicităţii plumbului evidenţiată prin creşterea excreţiei urinare de coproporfirine şi acid Δ amino-levulinic.

Principiul metodei: profirinele urinare sunt extrase și aduse în soluție cu acid clorhidric apoi se măsoară extincția la lungimea de undă maximă a bandei de absorbție caracteristică porfirinelor. Concentrația porfirinelor se calculează pe faza coeficientului de extincție molar.

Reactivi: — acid acetic glacial;
— eter etilic;
— acetat de etil;
— acid clorhidric soluție 0,1 N și 0,5 N;
— soluție de iod 0,1 N;
— tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 N;

Recoltarea: urina se recoltează din prima emisiune de dimineață și se păstrează cel mult 3 ore ferită de lumină, sau din urina colectată în 24 de ore în care se adaugă 2 ml toluen pentru conservare.

Modul de lucru: într-o pâlnie de separare se introduc 5 ml urină și 1 ml acid acetic.

Dacă proba de urină este proaspătă, se oxidează prin adăugarea a 5 picături de soluție de iod iar excesul de iod se îndepărtează prin adăugarea a 5 picături de tiosulfat. Probele colectate în 24 ore nu se mai oxidează. Se adaugă 30 ml eter etilic și se agită bine proba timp de 3'. Se separă stratul de urină în altă pâlnie. În prima pâlnie se adaugă de 2 ori câte 5 ml de apă bidistilată și stratul apos se separă tot în cea de a doua pâlnie.

Peste stratul eteric (pâlnia I) se adaugă porțiuni succesive de câte 1 ml de HCl 0,1 N agitând de fiecare dată pâlnia câte 1' iar extracțiile acide sunt unite într-o eprubetă gradată de 10 ml. Sunt suficiente 4 extracții cu acid și se completează volumul până la 5 ml cu acid. Dacă concentrația porfirinelor este prea mare culoarea extrasului are o nuanță roz. Se continuă extracția cu acid până ce ultima fracțiune extrasă nu mai prezintă fluorescență roșie la lumina ultravioletă și în acest caz volumul final se completează până la 10 ml cu acid. În extrasul acid sunt conținute coproporfirinele.

În pâlnia a doua în care se află urina și apa de spălare se adaugă 30 ml acetat de etil și se agită pâlnia 3'. Se îndepărtează faza apoasă iar stratul de acetat de etil se spală de 3 ori cu câte 5 ml apă bidistilată. Fracțiunile apoase se elimină. Peste acetatul de etil se introduc porțiuni succesive de câte 1 ml HCl, 0,5 N și în stratul acid sunt extrase uroporfirinele. Fracțiunile acide (în număr de 4) sunt unite într-o eprubetă gradată de 10 ml și se completează volumul până la 5 ml acid clorhidric 0,5 N.

Extincția extraselor acide se măsoară la spectrofotometru la mai multe lungimi de undă și anume: 380 nm, 401 nm (extincția maximă pentru coproporfirine), 405 nm (extincția maximă pentru uroporfirine) și la lungimea de undă de 430 nm, în cuva de 1 cm drum optic.

$$\textit{Calcul:}\ \mu g\ \text{coproporfirină/dm}^3\ \text{urină} = [2E_{max} - (E_{380} + E_{430})]\frac{V}{V_1} \cdot 817$$

E_{max} = valoarea extincției la 401 nm;
E_{380} = valoarea extincției la 380 nm pentru interferențe;

E_{430} = valoarea extincției la 430 nm pentru interferențe;
V = cantitatea finală a extraselor acide (în ml);
V_1 = cantitatea de urină luată în lucru, în ml;

$$\mu g \text{ uroporfirine/dm}^3 \text{ urină} = [2E_{max} - (E_{380} + E_{430})] \cdot \frac{V}{V_1} \cdot 831$$

E_{max} = valoarea extincției la 405 nm.

Obs.: pentru exprimarea rezultatelor la urina din 24 ore concentrația aflată la litru se raportează la volumul de urină din 24 ore.

— pentru obținerea extincției maxime se fac citiri în zona între 396—410 nm, din 2 în 2 nm;

— valorile normale ale coproporfirinelor urinare sunt de 120 μg/urina din 24 ore;

— valorile normale de uroporfirine urinare sunt de 20 μg/urina din 24 ore.

4.11. DETERMINAREA CARBOXIHEMOGLOBINEI

Generalități: oxigenul și oxidul de carbon concurează pentru aceeași parte a hemoglobinei, dar afinitatea pentru oxidul de carbon a hemoglobinei este de 210 ori mai mare decât pentru oxigen. De aceea într-o atmosferă poluată cu oxid de carbon, oxigenarea țesuturilor este deficitară din cauza creșterii procentului de carboxihemoglobină. Dacă nivelul carboxihemoglobinei este sub 10% din hemoglobina totală, presiunea parțială a oxigenului arterial este normală, totuși la concentrația de 4—10% s-au semnalat modificări fiziologice. Când carboxihemoglobina reprezintă 66% din hemoglobina totală, survine moartea.

Principiul metodei: oxidul de carbon eliberat din carboxihemoglobină reduce soluția de clorură paladoasă proporțional cu concentrația oxidului de carbon. Excesul de clorură paladoasă se determină colorimetric cu iodură de potasiu:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

$$PdCl_2 + 4IK \rightarrow [PdI_4]K_2 + 2KCl$$

Reactivi și material necesar: — clorură paladoasă: 0,1 g clorură paladoasă ($PdCl_2$) uscată la 105°C timp de o oră și păstrată în exicator se dizolvă în cca. 5 ml apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml, apoi se adaugă 0,5 ml HCl conc. (d = 1,19) și după dizolvare completă se diluează volumul până la 100 ml cu apă bidistilată. Se păstrează la rece și întunecric în sticlă brună.

1 ml din această soluție conține 1,0 mg $PdCl_2$.

— hemolizant de fericianură: 1 g fericianură de potasiu și 1 g saponină se dizolvă în 100 ml apă bidistilată. Soluția se prepară la nevoie.

— iodură de potasiu, soluție 20% se prepară la nevoie.

— celula de microdifuzie : 2 compartimente din sticlă — unul central, cilindric şi altul periferic, inelar. — Celula se închide ermetic cu un dop rodat (fig. 22).

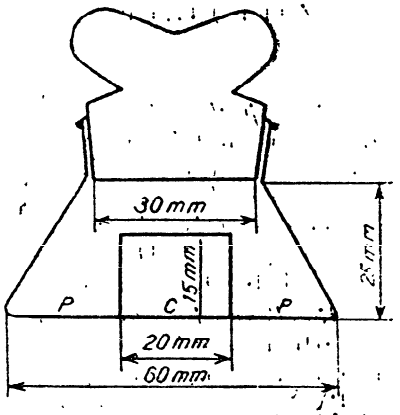


Fig. 22. — Celula de microdifuzie (Mezincescu).

Recoltarea probelor: sângele se recoltează prin puncţie venoasă într-un tub mic în care s-a introdus în prealabil cca. 10 mg oxalat de sodiu şi o bilă de sticlă, umplându-se complet. Se astupă cu un dop de cauciuc fără a lăsa bule de aer în interior şi se omogenizează prin răsturnare de 10—15 ori. În felul acesta proba se poate păstra 24 ore la rece.

Modul de lucru: exact 1 ml din clorura paladoasă se introduce în compartimentul central al celulei iar în cel periferic se introduc 5 ml hemolizant de fericianură (care are rolul de a hemoliza sângele, a elibera oxidul de carbon şi a transforma hemoglobina în methemoglobină prin oxidarea cu fericianură).

Se măsoară exact 1 ml sânge şi se introduce în compartimentul periferic apoi se închide imediat celula. Se amestecă lichidele din compartimentul periferic prin rotire cu multă atenţie. Se lasă celula la temperatura camerei şi la întuneric până a doua zi (minimum 6 ore).

Se pipetează cu grijă, lichidul din compartimentul central într-un balon cotat de 50 ml, filtrându-l. Se spală apoi cu porţiuni mici de apă bidistilată până ne-am asigurat că am trecut tot conţinutul. Se adaugă apoi în balon 10 ml soluţie de IK 20% şi se completează la semn cu apă bidistilată.

Paralel cu proba se face un martor în care se pun numai reactivii fără sânge. Se măsoară extincţia probei şi a martorului la spectrofotometru, la lungimea de undă de 500 nm în cuva de 1 cm.

Calcul: mg $PdCl_2$ redusă $= \frac{E_s - E_p}{E_s}$

E_s = valoarea extincţiei martorului (1 mg $PdCl_2$);

E_p = valoarea extincţiei excesului de clorură paladoasă rămasă în probă;

g COHb/100 ml sânge = A · 0,0941 × 100;

A = cantitatea de clorură paladoasă în mg care a fost redusă de oxidul de carbon din sânge.

$$\text{COHb \% din Hb totală} = \frac{\text{g COHb/100 ml sânge}}{\text{g Hb totală/100 ml sânge}} \times 100$$

Obs.: valoarea normală a COHb este de 1,5% din Hb totală (pentru nefumători);

şi de 10% din Hb totală (pentru fumători).

4.11.1 DETERMINAREA OXIDULUI DE CARBON DIN AERUL EXPIRAT

Principiul metodei: aerul exprimat se trece printr-un tub Dräger care are o umplutură de I_2O_5. Oxidul de carbon reduce pentoxidul de iod la iod elementar care colorează în brun suportul alb.

Materialul necesar: — o pungă de PVC prevăzută cu un tub de cauciuc la care este atașată o clemă și se termină cu un tub de sticlă;

— aparatul Dräger;

— tub Dräger pentru oxid de carbon.

Recoltarea probelor: subiectul este scos din atmosferă poluată cu oxid de carbon și este pus să facă 2—3 inspirații și expirații. Inspiră apoi profund, se menține în apnee 20" după care suflă forțat aerul într-o pungă de PVC care se astupă bine și se transportă în laborator. Se atașează la punga de PVC, pompa Dräger la care este fixat un tub Dräger pentru determinat oxidul de carbon. Se aspiră aerul din pungă cu ajutorul pompei până când stratul alb din tubul Dräger începe să se îmbruneze, oprind pomparea când îmbrunarea stratului a ajuns la o diviziune exactă. Se ține cont de numărul de pompări care s-a efectuat. Se citesc diviziunile de pe tub până unde s-a îmbrunat suportul și se calculează oxidul de carbon după indicațiile date în prospectul aparatului. Cunoscând cantitatea de oxid de carbon din aerul expirat în ppm se poate determina carbohemoglobina, procentual din hemoglobina totală după formula:

$$\text{COHb\% din Hb totală} = \frac{\text{ppm CO}}{5}$$

Obs.: umplutura albă din tubul Dräger este compusă din:

— oxid de seleniu, acid sulfuric și pentoxid de iod.

La capătul opus acestei umpluturi se află o umplutură care are rolul de a reține substanțele interferente.

— aerul recoltat în punga de PVC poate fi folosit pentru determinarea oxidului de carbon prin metoda folosită la determinarea oxidului de carbon din aer.

4.11.2 METODA E.WOLFF

Principiul metodei: carboxihemoglobina este mult mai rezistentă la acțiunea unor substanțe decât oxihemoglobina.

Reactivi: soluție tampon de acetat pH = 5—5,1 se prepară din acid acetic 3 N și acetat de sodiu 3 N.

Cele două soluții se amestecă în proporții de 1 parte acid acetic și 3 părți acetat de sodiu și se obține soluția tampon de acetat a cărei pH = 5—5,1.

— amoniac 0,3%

Modul de lucru: calitativ: 1 ml sânge se diluează cu 4 ml apă bidistilată, se agită şi apoi se filtrează. Din filtrat se ia 1 ml şi se diluează cu 4 ml soluţie tampon, se astupă eprupeta cu un dop de vată şi se ţine la termostat la 55°C timp de 5'. Dacă sângele este normal se formează un coagul, iar la suprafaţă se separă un lichid incolor, În sângele cu oxid de carbon, lichidul supernatant va fi colorat în roşu în funcţie de cantitatea de carboxihemoglobină prezentă.

Cantitativ: se ia 1 ml sânge şi se diluează cu 4 ml soluţie de amoniac 0,3% apoi se filtrează. Se ia din filtrat 1 ml şi se dilucază din nou cu 4 ml amoniac soluţie 0,3%. Dacă coloraţia acestei probe este de aceeaşi intensitate cu cea obţinută la proba calitativă se consideră 100% carboxihemoglobină.

În cazul când există diferenţă între cele două probe se ia 1 ml din proba diluată cu amoniac şi filtrată şi se adaugă din biuretă amoniac 0,3% până la egalizarea intensităţii coloraţiei cu cea obţinută la proba calitativă. Se notează cantitatea de soluţie de amoniac folosită.

$$Calcul: \text{COHb}\% = \frac{A \cdot 100}{C + A}$$

A = cantitatea de sânge diluat cu amoniac luată în lucru;
C = cantitatea de soluţie de amoniac 0,3% folosită pentru egalarea culorilor celor 2 probe, în ml.

4.12. DETERMINAREA HEMOGLOBINEI TOTALE

Principiul metodei: hemoglobina este oxidată de fericianură la methemoglobină care cu cianura de potasiu trece în cianmethemoglobină şi este derivatul cel mai stabil al hemoglobinei al cărei coeficient molar de extincţie este bine stabilit.

Reactivi: soluţia Drabkin: 0,14 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4), 0,05 g cianură de potasiu (KCN), 0,2 g fericianură de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ se dizolvă în câţiva ml apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml, apoi se completează la semn cu apă bidistilată. Se filtrează printr-o hârtie de filtru cantitativă, se adaugă în filtrat 0,5 g saponină, se agită şi se păstrează la rece şi în sticlă brună.

Recoltarea sângelui: sângele se recoltează prin puncţie venoasă sau din capilare pe un anticoagulant.

Modul de lucru: într-o eprubetă se introduc 5 ml reactivi Drabkin şi 0,02 ml sânge bine omogenizat şi măsurat cu o micropipetă care se descarcă introducând pipeta în lichid fără a barbota. Se mai spală de 2—3 ori pipeta cu reactiv fără a produce barbotare. Se omogenizează proba prin scuturare şi după 10' se măsoară extincţia la spectrofoto-

metru la lungimea de undă de 542 nm față de reactivul Drabkin ca martor, în cuva de 1 cm.

Calcul: g Hb totală/100 ml sânge = $E_{542} \times 36,8$

Obs.: coeficientul molar de extincție se poate determina dacă avem soluții de hemoglobină standardizată după formula:

$$K = \frac{\text{conc. standard a Hb}}{\text{extincție}}$$

— concentrația standard a Hb este înscrisă pe fiolă. În lipsa standardului de Hb se folosește coeficientul molar de extincție 36,8;

— valori normale pentru Hb sunt: bărbați — 14—16,5/100 ml sânge; la femei 13—16/100 ml sânge.

4.13. DETERMINAREA METHEMOGLOBINEI

Generalități: nitrații (NO^-) și nitriții (NO^-) din mediu în concentrație crescută pot da methemoglobinemii (cianoze) la copii până la vârsta de 1 an hrăniți artificial. Implicații în oxidarea fierului din hemoglobină pentru formarea methemoglobinei sunt nitriții. În apă însă nitriții se găsesc în concentrație mică din cauza labilității lor care în prezența oxigenului trec ușor în nitrați iar absența acestuia face ca ei să se reducă la amoniac. Nitrații în apă pot atinge concentrații crescute și foarte crescute iar la nivelul tubului digestiv al copiilor mici au posibilitatea să se reducă la nitriți, datorită florei reducătoare abundente ce există la acest nivel.

Alte cauze care determină susceptibilitatea copiilor la methemoglobinemii sunt: labilitatea hemoglobinei de a trece mai ușor în methemoglobină, volumul mic de sânge, echipamentul enzimatic oxido-reducător, de la nivelul eritrocitelor slab dezvoltat, concentrarea nitraților din apă prin procesul fierberii și prezența în laptele praf a unei cantități crescute de floră reducătoare.

4.13.1. METODA I

Principiul metodei: methemoglobina se transformă în cianmethemoglobină care e mai stabilă și are un coeficient molar de extincție bine stabilit la lungimea de undă 630 nm. Prin diferența dintre valoarea extincției înaintea și după adăugarea cianurii se obține cantitatea de methemoglobină.

Reactivi: — soluție tampon de fosfați cu pH = 6,6; 9 g fosfat disodic ($Na_2PO_4H \cdot 12H_2O$) și 5,7 g fosfat monopotasic (KH_2PO_4) se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată;

— soluția de cianură de sodiu sau potasiu neutralizată: 10 g cianură se dizolvă în 100 ml apă bidistilată;

— acid acetic 12%;

În momentul folosirii, cianura se amestecă în volume egale cu soluţia de acid acetic 12% (1:1);

— fericianura de potasiu 20%: 20 g fericianură de potasiu se dizolvă în 100 ml apă bidistilată. Se păstrează la rece şi în sticlă brună;

— soluţie de amoniac 25%;

— oxalat de sodiu, cristale;

— saponină, substanţă.

Modul de lucru: sângele se recoltează din deget într-un tub mic de sticlă, pe oxalat de sodiu.

Într-o eprubetă se introduc 10 ml soluţie tampon şi se adaugă 0,1 ml sânge (se măsoară cu o micropipetă) descărcându-se bine pipeta prin refulare de 2—3 ori în soluţia tampon. Se amestecă bine conţinutul eprubetei apoi se adaugă aproximativ 0,1 g saponină şi se agită eprubeta timp de 5' pentru realizarea hemolizei.

Se citeşte extincţia la spectrofotometru, la lungimea de undă de 630 nm în cuva de 1 cm drum optic. După citirea extincţiei se adaugă direct în cuvă 1 picătură de cianură neutralizată, se amestecă bine cu o baghetă de sticlă şi după 2' se citeşte din nou la aceeaşi lungime de undă.

Calcul: (A — B) · 65 = g% methemoglobină

A = valoarea extincţiei înainte de adăugarea cianurii;

B = valoarea extincţiei după adăugarea cianurii;

65 = coeficient de extincţie molar.

Obs.: pentru determinarea hemoglobinei se procedează astfel: conţinutul din cuvă, după a doua citire, se trece într-o eprubetă peste care se adaugă o picătură de fericianură de potasiu 20%, o picătură de amoniac concentrat şi apoi se agită bine. Se citeşte extincţia la lungimea de undă de 540 nm în cuva de 1 cm drum optic.

Calcul: g% hemoglobină = A · 15,3

A = valoarea extincţiei la 540 nm

15,3 = coeficientul molar de extincţie.

Pentru a se calcula procentual methemoglobina din hemoglobina totală se aplică formula:

$$\text{methemoglobina \% din hemoglobina totală} = \frac{\text{g} \cdot \text{MetHb}}{\text{g} \cdot \text{Hb}} \times 100$$

4.13.2. METODA II

Principiul metodei: methemoglobina are banda de absorbţie caracteristică la lungimea de undă de 630 nm. Se măsoară absorbţia methemoglobinei la 630 nm înainte şi după adăugarea cianurii.

Paralel se determină şi hemoglobina după tratare cu fericianură pentru a se oxida la methemoglobină şi apoi se transformă în cianmethemoglobină în prezenţa cianurii.

Reactivi: — soluţie tampon pH = 6,5 : 25 ml colidină 0,2 M (6,8 ml colidină se dizolvă în 250 ml apă bidistilată) se amestecă cu 35 ml HCl 0,1 N într-un balon cotat de 100 ml. Se ajustează pH-ul la 6,5 apoi se completează la semn cu apa bidistilată ;

— fericianura de potasiu 5%;

— cianură de potasiu 5%.

Modul de lucru: 0,2 ml sânge recoltat pe un anticoagulant (oxalat, citrat) se introduc în 5 ml apă bidistilată. Se amestecă şi se lasă în repaus 5′ după care se adaugă 5 ml soluţie tampon. Se centrifughează 10′ la 3 000 turaţii, apoi se iau din supernatant 3 ml şi se introduc într-o eprubetă, se adaugă o picătură de apă şi se citeşte extincţia 630 nm faţă de apa bidistilată (M_1). Paralel se determină şi hemoglobina luându-se din supernatant 3 ml în altă eprubetă peste care se adaugă o picătură de fericianură. Se citeşte extincţia la aceeaşi lungime de undă (H_1).

Se adaugă în ambele probe câte o picătură de cianură, se amestecă bine şi după 5′ se citeşte din nou extincţia la aceeaşi lungime de undă se obţine M_2 şi H_2).

$$\textit{Calcul:}\ \text{metHb\% din Hb totală} = \frac{M_1 - M_2}{H_1 - H_2} \cdot 100$$

M_1 = valoarea extincţiei corespunzătoare methemoglobinei înainte de adăugarea cianurii ;

M_2 = valoarea extincţiei corespunzătoare methemoglobinei după adăugarea cianurii ;

H_1 = valoarea extincţiei corespunzătoare hemoglobinei ;

H_2 = valoarea extincţiei corespunzătoare hemoglobinei după adăugarea cianurii.

Obs. : valoarea normală a methemoglobinei se consideră a fi de 0,5% din Hb totală.

4.14. DETERMINAREA COLINESTERAZEI DIN SÂNGE

Generalităţi: activitatea colinesterazei din sânge este sensibil influenţată de unele substanţe toxice cum ar fi pesticidele organofosforice. Este indicat să se determine în aceeaşi probă de sânge atât activitatea colinesterazei din eritrocite (care este cea adevărată) cât şi cea din plasmă (care este o pseudocolinesterază).

Principiul metodei: prin măsurarea acetilcolinei hidrolizată după incubare cu sânge total se poate aprecia activitatea colinesterazei. Acetilcolina rămasă după incubare se determină colorimetric prin reacţia cu hidroxilamina cu care formează acetilhidroxilamina care cu clorura ferică dă un complex colorat în roşu, foarte stabil. Pentru a diferenţia activitatea celor două colinesteraze se foloseşte un inhibitor specific pentru pseudocolinesterază, numit diparcol.

Reactivi: tampon barbituric pH = 7,4 : *soluţia a:* 20,6 g veronal de sodiu (barbiturat de sodiu) se dizolvă în 1 000 ml apă bidistilată ; *solu-*

ția b: 3,67 g veronal (barbital) se dizolvă în 1 000 ml apă bidistilată. Pentru soluția tampon se amestecă 14 ml din soluția a și 106 ml din soluția b;

— clorhidrat de dietilamino-etil-fenotiazină (diparcol): 0,4 g pentru 1 000 ml apă bidistilată. Se păstrează la rece;

— acid tricloracetic 10%;

— soluția stoc de clorură de acetilcolină: 10 g clorură de acetilcolină pentru 1 000 ml apă bidistilată. Se păstrează la frigider;

— soluția de lucru de acetilcolină se prepară din soluția stoc care se diluează de 10 ori cu soluția tampon barbituric pH = 7,4;

— NaOH soluție 3,5 N: 140 g NaOH pentru 1 000 ml apă bidistilată;

— HCl soluție 4 N: (1 volum HCl concentrat d = 1,19 și 2 volume apă bidistilată);

— hidroxilamină hidroclorică: 13,9 g hidroxilamina se dizolvă în câțiva ml de apă bidistilată și apoi se completează volumul la 100 cu apă bidistilată;

— soluție alcalină de hidroxilamină se prepară extemporaneu din 1 volum de hidroxilamină 13,9% și 2 volume de NaOH 3,5 N;

— clorură ferică ($FeCl_3$): 10 g $FeCl_3$ se dizolvă în 166 ml HCl 0,1 N.

Recoltarea probei de sînge: sângele se recoltează pe heparină sau pe alt anticoagulant.

Modul de lucru: se măsoară 0,2 ml sânge și se diluează cu 1,8 ml apă bidistilată, realizându-se o diluție de 1/10, se agită bine pentru a se face hemoliza.

Mersul determinării se execută după schema de mai jos.

Se citesc extincțiile la spectrofotometru la lungimea de undă de 520 nm în cuva de 1 cm față de martorul de reactivi.

Calcul: activitatea colinesterazei se axprimă în μg acetilcolină hidrolizată într-o oră la 38°C de 1 ml sânge total.

$$\text{Colinesteraza totală} = \frac{E - E_1}{E} \cdot 100$$

$$\text{Colinesteraza globulară} = \frac{E - E_2}{E} \cdot 100$$

Colinesteraza plasmatică: colinesteraza totală — colinesteraza globulară

E = valoarea extincției etalonului E

E_1 = valoarea extincției colinesterazei totale.

E_2 = valoarea extincției colinesterazei globulare.

Obs.: valori normale: — colinesteraza globulară = 34,5
— colinesteraza plasmatică = 16,8

$$\text{Raportul } \frac{\text{colinesteraza globulară}}{\text{colinesteraza plasmatică}} = 0{,}66$$

Colinesteraza globulară se poate raporta și la numărul de eritrocite/mm^3.

Colinesteraza globulară/mm³ sânge total
Nr. de eritrocite/mm³ (în milioane)

	Colinesteraza totală E_1	*Colinesteraza globulară* E_2	*Etalon* E	*Martor reactiv*
Sânge total diluat 1/10 hemolizat	0,20 ml	0,20 ml	0	0
Soluție diparcol	0	0,10 ml	0	0
Tampon barbituric pH = 7,4	0,80 ml	0,70 ml	0,80	1,80 ml
Se lasă câteva minute la 38° apoi se adaugă:				
Sol. de lucru de acetilcolină 1‰	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml	0
Se lasă 30′ la incubator la 38° apoi se daugă:				
Acid tricloracetic 10%	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml
Sânge total diluat 1/10, hemolizat	0	0	0,20	0,20
Se agită și apoi se centrifughează la 3 000 turații 10′ Se iau apoi din supernatant 1,5 ml și se adaugă:				
Sol. alcalină de hidroxilamină	0,40 ml	0,40 ml	0,40 ml	0,40 ml
Se lasă în repaus 2′ apoi se adaugă:				
HCl 4 N	0,30 ml	0,30 ml	0,30 ml	0,30 ml
Soluție de clorură ferică	0,20 ml	0,20 ml	0,20 ml	0,20 ml
Apă bidistilată	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml

4.15. DETERMINAREA CROMULUI DIN SÂNGE

Generalități: cromul hexavalent are o toxicitate crescută comparativ cu cel trivalent, absorbindu-se ușor pe cale digestivă, respiratorie și prin piele. Este responsabil de frecvența crescută a cancerului pulmonar.

Principiul metodei: după mineralizarea sângelui cromul hexavalent formează cu difenilcarbazida un complex colorat în roz-violaceu a cărui intensitate este proporțională cu concentrația cromului.

Reactivi: H_2SO_4 d = 1,84;

— acid percloric 60%;

— acid azotic d = 1,40;

— NaOH 10 N;

— permanganat de potasiu 0,1 N;
— azida de sodiu 5%;
— fosfat monosodic (NaH_2PO_4 $2H_2O$) 60%;
— difenilcarbazida 0,1% în alcool etilic;
— albastru de timol 0,4%;
— bicromat de potasiu soluție standard
(preparată ca la determinarea cromului în apă).

Modul de lucru: 5 ml sânge total se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 1 ml acid sulfuric, 2 ml acid percloric, 1,5 ml acid azotic și 2—3 perle de sticlă. Se acoperă cu o sticlă de ceas și se încălzește pe baia de nisip până se obține culoarea maronie (aproximativ 30'). Se mai introduc câteva picături de acid azotic când are loc o reacție energică. Se repetă adăugarea de acid azotic până nu mai are loc reacția. Se pune proba direct pe flacără pentru îndepărtarea vaporilor albi de acid percloric. Se adaugă 10 ml apă bidistilată și se continuă fierberea pe sită. Se răcește și apoi se adaugă o picătură de indicator albastru de timol și hidroxid de sodiu până la culoarea roz. Se adaugă 0,5 ml permanganat de potasiu și se introduce proba în baia de apă la 80°C. Dacă culoarea roz a permanganatului a dispărut în 10' se mai adaugă 0,3 ml permanganat și se continuă fierberea 20'. Se scoate proba din baie și se adaugă azidă de sodiu picătură cu picătură până la decolorarea completă. Se introduc 2 ml fosfat monosodic, pentru îndepărtarea interferenței fierului și 1 ml difenilcarbazidă. După 5' se citește extincția la un spectrofotometru la lungimea de undă de 540 nm în cuva de 1 cm. Valoarea extincției se interpolează pe curba ce etalonare preparată așa cum s-a arătat la determinarea cromului din apă.

Calcul: $\mu g\ Cr/100\ ml\ sânge = \frac{C}{V} \cdot 100$

C = concentrația în μg Cr din proba de sânge luată în lucru
V = cantitatea de sânge luată în lucru în ml.

Observații: valoarea normală a cromului în sângele total este de 10 μg/100 ml sânge.

4.16. DETERMINAREA ARSENULUI DIN PĂR

Generalități: arsenul este un toxic cumulativ. O expunere a organismului la un mediu poluat cu arsen face să crească concentrația acestui element atât în sânge cât și în urină. Un test mai fidel al expunerii la arsen îl constituie determinarea lui în firele de păr.

Principiul metodei: proba de păr se mineralizează și arsenul se determină colorimetric cu dietilditiocarbamatul de argint.

Reactivi: — alcool etilic,
— eter etilic,
— acid azotic d = 1,40,
— acid percloric 70%,

— acid clorhidric 20%,
— alți reactivi ca la determinarea arsenului din apă.

Modul de lucru: aproximativ 3 g păr tăiat cât mai aproape de rădăcină (lungimea părului să fie cam aceeași) se țin 3—4 ore în eter etilic pentru degresare. Se filtrează și se spală bine cu apă și detergent, apoi se clătește cu apă bidistilată și în final cu alcool etilic. Se usucă la temperatura camerei între două hârtii de filtru. După uscate se cântăresc exact 2 g păr, se introduc într-un flacon Erlenmayer, peste care se adaugă 10 ml acid azotic concentrat. Se acoperă vasul cu o sticlă de ceas, se încălzește pe baia de nisip până scade volumul la 2—3 ml. După răcire se introduc 5 ml apă bidistilată și 10 ml acid azotic concentrat. Se continuă încălzirea pe baia de nisip până ce lichidul devine limpede, galben pai și nu mai emite vapori bruni. Dacă nu s-a ajuns la acest stadiu se mai adaugă câțiva ml apă bidistilată și 2—3 ml acid azotic și se continuă fierberea cu grijă ca să nu se carbonateze. Se răcește proba și apoi se adaugă 1 ml acid percloric și 2—3 ml apă bidistilată. Se continuuă încălzirea vasului acoperit cu sticla de ceas până la decolorare completă. Se ia sticla de ceas și proba se încălzește până la evaporare la sec. Pentru îndepărtarea urmelor de acid percloric se reia reziduul de 2—3 ori cu câte 5 ml apă bidistilată și se evaporă. Reziduul trebuie să fie cristalin și perfect alb. Se trece reziduul, cantitativ, cu 10 ml acid clorhidric 20% în generatorul aparatului de determinat arsenul și se continuă determinarea așa cum s-a arătat la determinarea arsenului din apă.

Calcul: $\mu g\ As/100\ g\ păr = \frac{C}{g} \cdot 100$

C = concentrația în μg As din proba de păr luată în lucru;
g = cantitatea de păr luată în lucru, în g.

4.17. DETERMINAREA ARSENULUI ÎN SÂNGE

Principiul metodei și reactivii sunt aceiași ca la determinarea arsenului din păr.

Modul de lucru: se recoltează sângele venos pe fluorură de sodiu. Se măsoară exact 10 ml sânge și se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 10 ml acid azotic concentrat. Se fierbe pe baia de nisip și se procedează în continuare ca la determinarea arsenului din păr.

Calcul: $\mu g/As100\ ml\ sânge = \frac{C}{V} \cdot 100$

C = concentrația în μg As în proba de sânge.
V = cantitatea de sânge luată în lucru, în ml.

Observații: concentrația normală a arsenului din sânge este de maximum 10 μg/100 ml.

4.18. DETERMINAREA ARSENULUI ÎN URINĂ

Principiul metodei şi reactivii sunt aceiaşi ca la determinarea arsenului din păr.

Modul de lucru: se recoltează urina din 24 ore. Se iau 200 ml urină şi se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 10 ml acid azotic concentrat. Se fierbe pe baia de nisip şi se procedează în continuare ca la determinarea arsenului din păr.

Calcul: $\mu g \ As/dm^3 = \frac{C}{V} \cdot 1000$

C = concentraţia în μg As din proba de urină luată în lucru;
V = cantitatea de urină luată în lucru, în ml.

Observaţii: concentraţia normală a arsenului în urină se consideră a fi de 15—60 μg As/dm³ sau 100 μg As/urina din 24 ore.

5. METODE INSTRUMENTALE ŞI AUTOMATE FOLOSITE ÎN DETERMINAREA POLUANŢILOR DIN APĂ ŞI AER

Cercetarea compoziţiei naturale a apei şi aerului precum şi a diferiţilor poluanţi, pune probleme deosebit de dificile din cauza prezenţei, în acelaşi timp, a unui număr mare de comuşi, precum şi a concentraţiilor care se întind pe o gamă foarte largă de la $10^{-1} - 10^{-9}$ grame. De aceea metodele de analiză folosite în chimia sanitară trebuie să îndeplinească anumite condiţii: să aibă o limită de detecţie corespunzătoare, să fie sensibile, selective, exacte, să fie precise. Preciziunea este rezultanta a două condiţii: repetabilitatea (obţinerea de rezultate cât mai apropiate a aceleiaşi determinări efectuate de o singură persoană) şi reproductibilitatea (obţinerea de rezultate cât mai apropiate a aceloraşi determinări efectuate de mai multe persoane).

În ultimul timp metodele instrumentale au înlocuit tot mai mult metodele volumetrice şi gravimetrice pentru un număr mare de determinări. Superioritatea acestor metode constă în scurtarea duratei executării determinării şi mărirea exactităţii rezultatelor.

Astfel, spectrofotometria de absorbţie a luminii corespunde în mare măsură exigenţelor din domeniul chimiei sanitare.

Spectrofotometria în flacără este adecvată pentru dozarea metalelor alcaline şi alcalino-teroase pentru care metodele clasice necesitau un timp lung şi erau susceptibile la erori.

Spectrofotometria în absorbţie atomică este metoda care dă rezultate foarte bune pentru determinarea microelementelor ca şi a celorlalte elemente minerale.

Rapiditatea şi sensibilitatea acestei metode a determinat folosirea ei în multe laboratoare.

Polarografia este metoda indicată pentru determinarea plumbului, cadmiului etc. având de asemenea o rapiditate şi sensibilitate bună.

Metoda ionometrică este foarte specifică pentru un număr mare de ioni prezenți în mediul înconjurător.

În afară de substanțele minerale, în aer și apă sunt prezente numeroase substanțe organice a căror dificultate de determinare constă în aceea că se găsesc în concentrații foarte mici. Pentru determinarea pesticidelor clorurate și a altor hidrocarburi, cromatografia în gaze s-a dovedit a avea mari posibilități.

Analiza prin activarea neutronului este o metodă modernă și cu mari perspective pentru determinarea multor elemente, dar utilizarea ei este limitată la unele laboratoare specializate care dispun de surse de particule radioactive.

5.1. SPECTROFOTOMETRIA DE ABSORBȚIE

Principiul metodei: când în drumul unui fascicul de lumină de o anumită lungime de undă se așează o soluție colorată, o parte din lumina incidentă este absorbită proporțional cu concentrația soluției colorate. La baza colorimetriei stă legea lui Lambert-Beer care se poate exprima prin relația:

$$\log \frac{I_0}{I} = Kxc$$

I_0 = intensitatea luminii incidente;
I = intensitatea luminii care trece prin soluție;
K = coeficient de extincție molară a cărui valoare este în funcție de temperatură, de natura substanței colorate și de lungimea de undă;
x = grosimea stratului soluției;
c = concentrația soluției.

În practică intensitatea coloratiei se citește în extincție (E), sau densitate optică (D) care este logaritmul cu semn schimbat al transmisiei:

$$(1)\ E = D = -\log\frac{1}{T}$$

Trasmisia (T) este raportul a două intensități luminoase:

$T = \frac{I}{I_0}$ se exprimă de obicei în procente

Dacă înlocuim valoarea lui T din ecuație (1) obținem pentru $E = \log \frac{I_0}{I} = K \times c$, deci extincția (E) este proporțională cu grosimea stratului și cu concentrația soluției.

Pentru determinarea concentrațiilor soluțiilor colorate se folosesc metode vizuale sau subiective și metode obiective.

Metodele subiective sunt: metoda seriilor de soluții etaloane:
— folosirea de sticle colorate;

— folosirea colorimetrului Dubosque;
— folosirea fotometrului Pulfrich.

Metoda seriilor de soluţii etalon constă în compararea culorii soluţiei de analizat cu o serie de soluţii etalon având concentraţii apropiate de cea a probei. Se pot folosi serii de soluţii colorate cu alt conţinut decât al probei de analizat dar a căror culoare este identică cu cea a probei (exp. pentru determinarea clorului rezidual, amoniacului, hidrogenului sulfurat etc.).

Folosirea de sticle colorate: seriile de soluţii etalon în multe situaţii sunt înlocuite cu sticle colorate care corespund întocmai concentraţiilor din etaloane.

Folosirea colorimetrului Dubosque: principiul metodei constă în egalarea intensităţii coloraţiei unei soluţii de concentraţie cunoscută cu coloraţia unei soluţii de concentraţie necunoscută prin variaţia grosimii stratului de lichid.

Aparatul este compus din: — 2 cuve de sticlă
— 2 vergele de sticlă
care sunt fixate de aparat şi se pot ridica şi coborî cu ajutorul a două şuruburi.
— 2 prisme
— 1 lentilă
— 1 ocular

Modul de lucru: 2 fascicule de lumină care pornesc de la oglinda aparatului, unul trece prin cuva în care se află soluţia etalon şi ajunge prin prismă la ocular iluminând jumătate din câmpul vizual, iar celălalt fascicul pătrunde prin cuva în care se află proba de analizat şi luminează cealaltă jumătate a câmpului vizual.

Se modifică înălţimea stratului din cuva unde se află proba până la uniformizarea iluminării câmpului vizual. Cu ajutorul formulei de mai jos putem obţine concentraţia probei:

$$C_1 \cdot = C_2 \cdot \frac{X_2}{X_1}$$

C_1 = concentraţia probei;
C_2 = concentraţia etalon;
X_2 = grosimea stratului etalonului;
X_1 = grosimea stratului probei.

Folosirea fotometrului Pulfrich: principiul metodei se bazează pe selecţionarea lungimii de undă din lumina albă cu ajutorul filtrelor selective.

Aparatul este compus din:
— o sursă de lumină;
— filtre selective;
— sistem optic pentru obţinerea unui fascicul paralel de lumină;
— dispozitiv de egalare a intensităţii fasciculului de lumină.

Egalitatea fotometrică se face cu ajutorul diafragmei fixată la un tambur pe care se găsesc 2 scale, o scală de transmisie (procentuală) şi o scală care corespunde extincţiei:

— o serie de cuve de diferite mărimi.

Modul de lucru: după punerea la punct a aparatului pentru a prezenta o uniformitate a câmpului vizual, folosind filtrul selectiv indicat, se introduce în una din cuve proba de analizat iar în cea de a doua probă martor şi se manevrează tamburul până la egalarea câmpului, citind valoarea coloraţiei în extincţie. În condiţii identice se citesc şi etaloanele din scară şi se trasează o curbă de etalonare.

Valoarea extincţiei probei se citeşte pe scara de etalonare şi se obţine concentraţia necunoscută din probă.

Metodele subiective dau erori între 10%—1%. Pentru precizie mai mare se folosesc *metodele obiective.*

Metodele obiective se bazează pe folosirea celulelor fotoelectrice. Celulele fotoelectrice permit compararea intensităţii luminii a căror sensibilitate variază cu lungimea de undă şi cu compoziţia naturii chimice a catodului. Cele mai obişnuite sunt celulele cu strat de seleniu dar sunt mai puţin sensibile faţă de cele cu cesiu-argint sau amoniac-cesiu.

Aparatul este compus din:

— o sursă de lumină monocromatică;
— cuve de cuarţ de diferite dimensiuni;
— 2 celule fotoelectrice;
— diafragme;
— lentile condensatoare;
— galvanometru.

Modul de lucru: după fixarea lungimii de undă şi punerea la punct a aparatului, într-una din cuve se introduce proba de analizat iar în cea de a doua proba martor. Se citeşte extincţia. La fel se procedează şi cu etaloanele şi se trasează curba de etalonare.

5.2. SPECTROFOTOMETRIA ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA)

Principiul metodei: soluţie de analizat se pulverizează în flacără şi după evaporarea solventului substanţa respectivă este disociată în atomi sau radicali care sunt excitaţi de energia termică a flăcării. Când trec din starea de excitaţie în starea iniţială, emit energie radiantă caracteristică elementului respectiv a cărui intensitate este proporţională cu concentraţia elementului analizat.

Aparatul este compus din: o sursă de lumină care poate fi o flacără produsă de diferite amestecuri de gaze combustibile. Cele mai utilizate amestecuri sunt oxigen-acetilenă, aer-acetilenă sau propan-oxigen;

— pulverizatorul care trebuie să fie reglat pertru a avea un debit constant al gazului carburant;

— arzătorul care este alimentat cu gazul carburant şi trebuie astfel construit încât să suporte temperaturi destul de înalte;

— un dispozitiv de selecţie a lungimii de undă;
— un dispozitiv de măsurare;
— celule fotoelectrice;
— galvanometru.

Modul de lucru: proba în soluţie este pulverizată în flacără iar liniile spectrale sunt selecţionate şi înregistrate de celula fotoelectrică. În aceleaşi condiţii ca proba se face o curbă de etalonare corespunzătoare substanţei ce dorim să eterminăm.

Prin spectrofotometria în flacără se pot determina metalele alcaline (Li, Na, K); alcalino-teroase (Ca, Mg, Sr) şi aluminiu.

5.3. SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBŢIE ATOMICĂ

Principiul metodei: revenirea atomilor unui element excitat la starea iniţială este însoţită de emiterea de fotoni cu o frecvenţă caracteristică elementului respectiv. Acelaşi element dispersat în stare de vapori într-o flacără are proprietatea de a absorbi radiaţii la aceeaşi frecvenţă ca şi în cazul disociaţiei, absorbţia razelor incidente fiind legată de concentraţia elementului prin relaţia:

$$\log \frac{I_0}{I} = K\,L\,C$$

I_0 = intensitatea radiaţiei incidente;
I = intensitatea radiaţiei după trecerea prin flacără;
L = lungimea drumului optic;
C = concentraţia elementului din soluţie.

Aparatul este compus din: generatorul de fotoni care este o lampă a cărui catod este constituit din metalul care urmează a fi dozat şi care este volatilizat şi excitat prin descărcarea într-o atmosferă de neon sau argon la presiune foarte scăzută;

— generatorul de atomi este un arzător alimentat cu gaz combustibil şi carburant. Flacăra cea mai utilizată este cea de acetilenă-aer sau acetilenă-protoxid de azot;

— monocromator pentru selecţionarea lungimii de undă;

— un sistem de înregistrare a rezultatelor.

Modul de lucru: pentru concentraţii mai mari, probele trebuie diluate şi apoi sunt aspirate în flacăra arzătorului. Pentru fiecare element se montează lampa corespunzătoare, se stabileşte lungimea de undă şi apoi se citeşte rezultatul pe curbe sau impulsuri.

Pentru determinarea urmelor de elemente se procedează la concentrarea lor prin extracţie cu diferiţi solvenţi potriviţi şi apoi complexarea lor. Cel mai utilizat este amoniu-pirolidin-dietilditiocarbamat ca agent de complexare şi metil-izobutilcetona ca solvent.

Metoda este foarte sensibilă şi permite determinarea unui număr mare de elemente.

Necesită un volum mic de probă, este rapidă, simplă şi reproductibilă.

Pentru mărirea sensibilităţii se foloseşte în loc de flacără un cuptor special din grafit care permite creşterea sensibilităţii de 100—1 000 ori.

Prin intermediul acestei metode se pot determina un număr de 27 elemente minerale printre care As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Hg, Ni, Pb, Se, Zn etc.

5.4. POLAROGRAFIA

Principiul metodei: polarizarea unui catod de mercur sau din alt material care se reînnoieşte continuu.

Polarogramele sau curbele polarografice redau variaţia curentului electric în funcţie de tensiunea aplicată.

Se foloseşte un electrod picător de mercur (polarizabil) a cărui densitate de curent este relativ mare şi un anod de Hg (nepolarizabil) cu o suprafaţă mare dar având densitatea de curent foarte mică.

Dacă în soluţia în care s-au introdus electrozii se află ioni capabili să se reducă sau să se oxideze după atingerea unui anumit potenţial, ionii se descarcă şi ia naştere un curent electric a cărui intensitate este proporţională cu concentraţia ionilor. Când toţi ionii din soluţie s-au consumat, curentul rămâne constant iar pe curbă apare o treaptă. Înălţimea treptei este proporţională cu concentraţia iar potenţialul semi-treptei este caracteristic pentru identificarea elementului respectiv.

Aparatul este compus din:

— un tambur din material izolant pe care sunt înfăşurate mai multe spire de sârmă potenţiometrică;

— un electrod polarizabil — cel mai utilizat este electrodul picător de mercur;

— un electrod nepolarizabil — format dintr-o suprafaţă întinsă de mercur;

— un galvanometru cu oglindă. Fasciculul de lumină emis de lampa de proiecţie a galvanometrului este reflectat în oglinda acestuia pe fanta tamburului înscriind pe hârtia fotografică variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată.

Modul de lucru: cei doi electrozi ai aparatului se introduc în soluţia de analizat şi se obţine polarograma care este înregistrată pe hârtia fotografică. Pe aceeaşi polarogramă se înregistrează soluţiile etalon. Concentraţiile necunoscute se determină prin calculare prin comparare cu înălţimea etaloanelor.

Cu ajutorul metodei polarografiei se pot determina cu o bună precizie un număr mare de elemente dacă condiţiile de lucru sunt bine respectate. Dintre acestea Pb, Cd, Zn, au reproductibilitate bună.

5.5. METODA IONOMETRICĂ

Principiul metodei: diferenţa de potenţial care se creează între un electrod specific şi unul de referinţă introduşi în aceeaşi soluţie este în funcţie de activitatea ionilor corespunzând electrodului specific.

Potențialul electrodului este legat de activitatea ionilor prezenți după relația:

$$E = E_0 + 2{,}3\frac{RT}{nF} \cdot \log a_H$$

E = potențialul măsurat;
E_0 = este o constantă care este dependentă de alegerea electrodului de referință și de soluția internă;
R = constanta gazelor;
T = temperatura absolută;
n = încărcarea ionilor;
F = constanta lui Faraday (96.500 coulombi);

$2{,}3\frac{RT}{nF}$ = factorul Nernst = 59,16/n mV la 25°C;

a_H = activitatea ionilor din probă. În soluția diluată activitatea ionilor este practic egală cu concentrația.

Aparatul este compus din:
— electrod de referință care poate fi cu simplă joncțiune sau cu dublă joncțiune;
— electrod specific;
— dispozitiv electronic de măsurat.

Modul de lucru: se introduc cei doi electrozi în soluția de analizat și se citește diferența de potențial obținută. Se face o curbă de etalonare folosind soluții etalon în concentrație apropiată de cea din probă. Se trasează curba de etalonare.

Cu această metodă se pot determina: Br, Cl^-, cianuri, fluoruri, ioduri, nitrați cadmiu, Ca, Cu, Pb, K și Na.

5.6. CROMATOGRAFIA ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Principiul metodei: substanța care trebuie determinată este trecută sub formă gazoasă prin injectarea într-o coloană cu un suport ce formează faza staționară și care se încălzește la o anumită temperatură. Faza mobilă o formează gazul purtător prin intermediul căruia substanța este scoasă de pe coloană. Un detector ce este amplasat la ieșirea din coloană, înregistrează variațiile de concentrație ce sunt înregistrate pe o cromatogramă sub formă de picuri. Suprafața picului este proporțională cu concentrația substanței. Timpul de reținere este timpul din momentul injectării probei și până la apariția vârfului maxim al curbei. Timpul de reținere în condițiile standard este o caracteristică a substanței respective care ne ajută a identificarea ei.

Aparatul este compus din:
— o coloană umplută cu substanța inertă;
— un cuptor cu temperatura reglabilă;

— un dispozitiv de injectare ;
— un gaz purtător (argon, azot, heliu, hidrogen) ;
— un detector (detector de ionizare, detector cu captură de electroni, microculometri, cameră de ionizare, detectori ultrasonic etc.) ;
— dispozitiv de înregistrare a rezultatelor.

Modul de lucru: probele extrase cu un solvent potrivit și evaporat la volum mic sunt injectate în coloana aparatului la temparatura corespunzătoare. Se determină timpul de reținere pentru identificarea substanței necunoscute iar cantitativ se determină prin măsurarea suprafeței picului obținut.

Pentru stabilirea unei scări de etalonare, se folosesc concentrații succesive în etalon care se injectează în coloană în aceleași condiții ca și proba. Mărimea suprafeței picului obținută la probă se interpolează pe curba de etalonare.

5.7. ANALIZA NEUTRONULUI ACTIVAT

Principiul metodei: bombardarea unui element cu particule radioactive provoacă reacții nucleare care determină formarea de elemente radioactive cu o lungime de undă constantă și a căror activitate poate fi măsurată.

Modul de lucru: proba este supusă activării cu un generator de neutroni. În cursul iradierii, izotopii radioactivi care iau naștere sunt o parte din elementele prezente în probă. Identificarea calitativă a elementelor se face prin măsurarea perioadelor și energiei radiațiilor cu ajutorul unui spectrometru de raze gama. Determinarea cantitativă se face prin compararea cu etaloane iradiate în aceleași condiții ca și proba iar determinarea constă în măsurarea comparativă a radioactivității eșantioanelor cu proba de analizat.

5.8. METODE AUTOMATE FOLOSITE ÎN CHIMIA SANITARĂ

Pentru supravegherea continuă a instalațiilor de tratare a apei se impune din ce în ce mai mult surprinderea modificării compoziției apei peste limitele stabilite. De asemenea eliminările care au loc în bazinul aerian pot prezenta multiple variații în timp și pentru a fi sesizabile se impune un control continuu.

În vederea efectuării acestor controale continue se folosesc aparate care trebuie să îndeplinească două condiții esențiale : să fie sensibile și să fie ușor de manipulat.

Aparatele cu funcționare continuă sunt aparate automate unde reactivii și probele se amestecă automat iar înregistrarea rezultatelor se obține tot automat.

Pentru analiza apei s-au construit aparate automate pentru determinarea pH-ului, temperaturii, oxigenului dizolvat, turbidității, zincului, fosfaților, durității etc.

Majoritatea acestor aparate au ca principiu sensibilitatea la lumină a unor celule fotoelectrice cu ajutorul cărora se compară intensitatea coloraţiei unei soluţii necunoscute cu coloraţia soluţiilor cunoscute.

Pentru controlul clorinării s-a conceput un aparat care înregistrează surplusul de clor. De asemenea se folosesc aparate automate pentru determinarea fluorului din apele care sunt supuse fluorizării.

Apele de suprafaţă sunt expuse continuu impurificărilor cauzate de devărsările apelor uzate industriale şi menajare. O măsură de asanare a apelor de suprafaţă este epurarea prealabilă a apelor reziduale şi apoi deversarea lor în bazine naturale.

Pentru controlul apelor uzate în scopul epurării lor se folosesc aparate automate cum sunt: aparate pentru determinarea fenolilor, cianurilor, detergenţilor, măsurarea automată a potenţialului redox, a debitelor, recoltarea automată şi continuă de probe pentru analiză.

În vederea determinării poluanţilor din aer, marea majoritate a metodelor discontinue au fost automatizate având la bază aceleaşi principii ca şi metodele manuale, numai că recoltarea, amestecarea reactivilor şi înregistrarea rezultatelor se face continuu şi automat.

Astfel există aparate automate şi continue pentru determinarea amoniacului din aer, a bioxidului de carbon, oxidului de carbon, ozonului, oxizilor de azot, bioxidului de sulf.

Dezvoltarea continuă a tehnicii moderne şi folosirea pe scară largă a aparatelor automate, a creat posibilitatea ca înregistrarea rezultatelor să se facă cu semnale de alarmă vizuale sau acustice, atunci când concentraţia poluanţilor depăşeşte limitele admise.

BIBLIOGRAFIE

Abbott D. C., Harris J. R. — Analyst, 1962, 87 (1035), 497.
Adler P. şi colab. — Fluor et santé, O.M.S., Genève, 1972.
Alexeeva L. S. — Ghig. i sanit, 1970 (2), 59.
Ambe Yshinari. Hanya Takahisa — Analyst, 1972, 21 (2), 252.
Andronache Elena — Igiena (Buc.), 1971, XXI (7), 427.
Antal A., Coaşan Aurelia, Vicaş T., Bălăşoiu I., Horvath V., Sabău Silvia — Igiena (Buc.) 1974, XXII (4), 229.
Antal A. — Igiena (Buc.), 1971, XXI (7), 395.
Ardelean I., Diaconescu Mona-Ligia — Igiena (Buc), 1971, XX (12), 705.
Ardelean I., Cueu M., Andronache Elena- Pleciaş M. — Igiena (Buc), 1971 XXI (7, 387.
Aronin K., Adesian M., Pogosian U. — Ghig. i. sanit., 1970 (9), 61.
Aubert M., Aubert J. — Océanographie médicale. Ed. Gauthier-Villar , Paris, 1969.
Barbad B. — Igiena (Buc.), 1973, XXII (6), 321.
Barnea Elena, Barnea M., Păcuraru N., Zielinski M. — Igiena (Buc.), 1973, XXII (10), 601.
Barnea M. — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 555.
Barnea M. şi colab. — Igiena (Buc.), 1971, XX (7), 411.
Barker K. şi colab. La pollution de l' eau, O. M. S., Genève, 1962
Baroni A. şi colab. — Igiena (Buc), 1973, XXII (2), 93.
Belicova V. K., Kuznețova P. I., Justus V. L. — Ghig. i sanit, 1969 (12), 93.
Bejan Cornelia, Tudoriu Eugenia, Rusu Viorica — Chim. Analit., 1972 (2), 46.
Benova Eva — Chemisky prum., 1971, 21 (12), 606.
Bennet O. F. — Analyt. chem., 1964 (3), 684.
Benedek I. — Igiena (Buc.), 1974. XXIII (5), 281.
Bernuchon I., Derome M.-Tremblay — Arch. Mal. prof., 1966, 27 (7), 577.
Blach H. B., Russell F. C. — J. Amer. Water Work Ass., 1963, (6), 753.
Bonsignore D., Colissano P. — Med. d. Lavoro, 1965, 56 (3), 199.
Brown J. A., Paul J., Rice L. C., Liwes I. M. — Wat. sewage Wks., 1973, 120 (5), 105.
Bulbulian M. A., Smulevici V. A. — Ghig. i sanit., 1975 (1), 87.
Burttschell H. R., Rossen A. A., Midleton M., Ettinger B. M. — J. Amer. med. Wom. Ass., 1959 (2), 205.
Cadariu Gh., Măneseu S. (sub red.) — Igiena mediului. I. M. F., Bucureşti, 1974.
Campbell F. R., Thomson R. L. — Environ. Sci. Technol., 1970, 4 (7), 602
Cassel E. J., Lebovitz M., Mc. Caroll J. H. — Amer. Rev. resp. Dis., 1972, 106 677.
Carr R. A., Wilkniss E. P. — Environ. Sci. Technol., 1973, 7 (1), 62.
Cayral M., Brun B. — Ann. Fals. Exp. Chim., 1973, 709, 135.
Căzăceanu Ecaterina — Igiena (Buc.), 1971, XX (12), 737.

Chovin P. — Physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques, 1972, I.I.S.P., Bucureşti.
Christ N. şi colab. — Quelques aspects de la protection des eaux contre la pollution, O.M.S. Genève, 1963.
Clementes F. W. şi colab. — Le goitre endémique, O.M.S . Genève, 1962.
Cohen M. J. — J. Amer. Water Works Ass., 1963 (5), 587.
Coloşi Esca Doina — Igiena (Buc.), 1971, XX (5), 299.
Coloşi Esca Doina — Igiena (Buc.), 1970, XIX (11), 625.
Copellini A., Tomasini M., Limonto A. — Med. d. Lavoro, 1974, 65 (78), 285.
Costache Cornelia, Muică V. — Farmacia (Buc.), 1961, 9 (11), 619.
Coşoveanu G. — Farmacia (Buc.) ,1961, 9 (11), 677.
Coulehan A. Barbara, Lang W. Helen — Environ. Sci. Technol., 1971, 5 (2), 1963.
Cox C. R. — Téchniques et control du traitement des eaux, O.M.S., Genèva, 1967.
Cucu M. şi colab. — Igiena (Buc.), 1975, XXIV (4), 209.
Cucu M., Andronache Elena — Igiena (Buc.), 1974, XXIII (8), 471.
Cucu M., Andronache Elena — Igiena (Buc.), 1972, XXI, (8), 55.
Deleanu M., Lenghel I., Moldovan N., Ghelberg W. N. — Igiena (Buc), 1975, XXIV (3), 173.
Deleanu M., Antal A., Moldovan N., Bretter Edith, Costin Lucia, Brados E. — Igiena (Buc.), 1975, XXI (4), 199.
Delves H. T. — Atom. Absorption New sletter 12 (2), March-April, 1973.
Detrie I. P., Jowault P, — La pollution atmosphérique, Ed. Dunod, Paris, 1969.
Dienermann A. A., Rojdestveskaia N. A. — Ghig. i sanit., 1974 (2), 22.
Dimitrov M. T., Solovieva T. V., Serbine I. P., Fomina S. A. — Ghig. i sanit., 1972 (2), 74.
Dodin E. J., Makarenko L. S., Tsvetkov V. F., Khriamov I. P., Pavlova A. M. — Zav. Lab., 1973, 39 (9), 1 050.
Doboş I., Dănilă V., Lorinz A. — Igiena (Buc.), 1975, XXIV (2), 115.
Dranovskaia L. M., Lialikov I. S., Filipov M. P. — Ghig. i sanit., 1971 (5), 59.
Elly Charles T. — Jour. Wat. pollut. control. Fed., 1973, 45 (5), 940.
Dranovskaia L. M., Lialikov I. S., Filipov M. P. — Ghig. i sanit., 1971 (5), 59.
Elly Charles T. — Jour. Wat. pollut. control. Fed., 1973, 45 (5), 940.
Eicher O. — Handbuch der Gefährlichen, Ed. Springer, Berlin, 1970.
Ehrem R. A., Treshow M., Lytle I. M. — Amer. industr. Hyg. Ass. J., 1972, 33 (11), 751.
Ervin C. A., Rezuskin V. V. — Ghig. i sanit., 1970 (8), 70.
Farnsworth C. G. — Wat. sewage. Wks., 1972, 119 (2), 52
Ferris B. G. — Amer. Rev. resp. Dis., 1970 (102), 591.
Fishman M. J. — Analyt. Chem., 1962 (42), 12.
Galen C. F., Bowers G. N., Lepors M. I. — J. Amer. med. Ass , 1974 (226), 412.
Ganotes J., Larson E., Navone R. — J. Amer. Water Works Ass., 1962 (7), 852
Garland, Stratton, Collins H. W. — J. Amer. Water Works Ass., 1962 (7), 861.
Ghelberg W. N. — Igiena (Buc.), 1974, XXIII (8), 463.
Ghelberg W. N. şi colab — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 521.
Ghiţescu Stela, Dörner A. — Igiena (Buc.). 1973, XXII (10), 615.
Ghiţescu Stela, Ghiţescu O. — Igiena (Buc.), 1971, XXI (7), 405.
Glinsmann H. N., Feldman J. E., Mertl W. — Science, 1966, 152 (3 721), 1 243.
Grigorescu I. — Metode de determinare a contaminanţilor atmosferici, Ministerul Chimiei, Bucureşti, 1969.
Golutvina M. M., Kononikova N. N., Riabikin V. P. — Ghig. i. sanit., 1971 (5), 63.
Goodenkauf A., Ervin J. — J. Amer. Water Works Ass., 1964 (5), 600.
Gorlev B., Wei E. — Amer. industr. Hyg. Ass. J., 1972, 33 (11), 756
Goulden P. D., Brooksdank P., Day M. B. — Analyt. Chem., 1973, 45 (14), 2 430.
Grosderg E. S., Gubanova I. V. — Ghig. i sanit., 1973 (5), 81.
Grou E., Cleotli M., Ghinea L., Rădulescu V., George E. — Metode pentru determinarea reziduurilor de produse farmaceutice., Ed. Ceres, Buc. 1979.
Gubari M. A., Bogdanova T. P., Voronov A. T., Butuzenkova T. P. — Ghig. i sanit., 1970 (8), 18.

Hortley A. M., Asai J. R. — J. Amer. Water Works Ass., 1960, 52 (2), 255.
Henviksen A. — Analyst, 1965, 90 (1 067), 83.
Hill W. H., Shapiro M. A., Kobayaski J. — J. Amer. Water Works Ass., 1963 (4), 409.
Hora F. D., Webfer P. J. — Analyst, 1969 (1 013), 5 670.
Horn K. — Kommunalhygiene, Verlag Volk und Gesundheit Veb, Berlin, 1969.
Ionescu A. şi colab. — Efectele biologice ale poluării, Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1973.
Ionescu F. — Igiena (Buc.), 1970, XIX (2), 165.
Ionescu I., Zielinski M. (sub red.) — Metode de determinare a poluanţilor din aer, Ministerul Sănătăţii, I.I.S.P., 1972.
Ionescu T., Constantinescu S., Marcoci G., Muţoc Maria, Petre I. — Analiza apelor. Ed. tehnică, Bucureşti, 1968
Izmerov N. F. — Lute contre la pollution de l'air en U.R.S.S., O.M.S., Genève, 1974.
Kagawe J., Toyomo T. — Environ. Hlth, 1975, 20 (3), 47.
Katz M. — La mesure des polluants de l'air, guide pour la choix des méthodes, O.M.S., Genève, 1970.
Kenneth D., Schmith J. — J. Amer. Water Works Ass., 1974, 66 (3), 146.
Kenneth E. S. — J. Amer. Watter Works Ass., 1974, 66 (3), 146.
Klein B., Weder B. K., Lucas L., Foreman J. A., Searey R. L. — Clin. chim. Acta, 1969, 26 (1), 77.
Knopp J. F., Longbottom C. Mary, Lobring B. L. — J. Amer. Water Works Ass., 1972 64 (1), 20
Kovacs F. M. — J. Ass. Off. Agr. Chem., 1963, 46 (5), 884
Kostroveţki I. I., Jaldaeova Z. I. — Ghig. i sanit., 1971 (7), 7.
Kohn A., Hakin J., Boivin P., Boucherot J., Dursd D., Traube H. — Rev. franc. Hémat., 1974 (2), 291
Krivonneiko K. D. — Ghig. i sanit., 1973 (5), 83.
Ladany Erna — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 537.
Langel P., Grandhaur M., Wenecker D. — Ann. Fals. Exp. Chim., 1972 (302), 274.
Lance J. C. — J. Wat. Poll. Control Fed., 1972 (7), 352.
Lishka R. J., Kelso F. S., Kramer H. P. — J. Amer. Water Works Ass., 1913 (5), 646.
Lialikov I. S., Dramovskaia L. M. — Ghig. i sanit., 1972 (5), 57.
Lawther P. I., Martin A. E., Wilkins E. T. — L'épidémiologie de la pollution de l'air, O.M.S. Genève, 1963.
Manu P., Nieulescu T. (sub red.) — Medicina muncii — Elemente de practică. Ed. medicală, Bucureşti, 1971.
Măneseu S. — Igiena (Buc.), 1971, XX (5), 275.
Măneseu S. — Igiena (Buc.), 1974, XXIII (6), 331.
Măneseu S., Caleiu Al., Călăceanu Ecaterina — Igiena (Buc.), 1975, XXIV (3), 141.
Măneseu S., Petre I. — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 387.
Măneseu S. şi colab. — Igiena (Buc.), 1975, XXIV (4), 1 999
Măneseu S. (sub red.) — Lucrări practice de igiena mediului, I.M.F., Bucureşti, 1973
Masironi R. — Relation entre oligo-éléments et maladies cardio-vasculaires, O.M.S., Genève, 1974.
Mineu P., Bodurian Selma — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 555.
Misiakiewiez Z., Szulinska G., Ghyba A., Czuz E. — Rocz. Hig., 1974, 25 (2), 245.
Morgan I. J., Engelbrecht S. R. — J. Amer. Water Works Ass., 1960 (10), 1303.
Morgan I. J. — J. Amer. Water Works Ass., 1965, 57 (1), 107.
Mueller R. E., Kelble D. I., Plummer I., Walker H. S. — Amer. Rev. resp. Dis., 1971, 103 (2), 209.
Nawdi M., Slone D., Jick H., Shapiro S. — Lancet, 1969, 2, 7 624, 1 329.
Neciparenko N. I. — Ghig. i sanit., 1971 (5), 58.
Nestoreseu B. — Igiena (Buc.), 1962, 11 (6), 539.
Niţescu Speranţa — Deferizarea şi demanganizarea apei, Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
*** — O.M.S. Normes internationalles pour l'eau de boisson, Genève, 1972.
*** — O.M.S. Normes européénes applicables de l'eau de boisson, Genève, 1971.
*** — O.M.S. Lutte contre la pollution des eaux. Rapp. Techn., 1966.
*** — O.M.S. Lutte contre la pollution des eaux dans les pays voie du développement. Rapp. Techn., 1968.

*** — O.M.S. Les approvisionnements publiques en eau. Rapp. Techn., 1968.
*** — O.M.S. Lutte contre la pollution de l'eau. Recueil intern. de legislation, 1966.
*** — O.M.S. Recherches sur la pollution du milieu. Rapp. Techn., 1968.
*** — O.M.S. Les polluants atmosphériques. Rapp. Techn., 1964.
*** — O.M.S. La pollution de l'atmosphère des villes nettement par les véhicules à moteur. Rapp. Techn., 1969.
*** — O.M.S. La pollution accidentelle des eaux interieurs, Copenhaga, 1972.
*** — O.M.S. Manuel on analysis for water pollution control, Copenhaga, 1974.
*** — O.M.S. Directives et critères applicables à la qualité des plages et eaux littorales utilisées à des fins de plaisance, Copenhagen, 1974.
Paez D. M., Guagnini O. H. — Mikrochim. Acta, 1971 (2), 220.
Panin K. L. — Ghig. i sanit., 1971 (6), 58.
Panin K. L. — Ghig. i sanit., 1968 (12), 89.
Petre I., Calciu Al. — Igiena (Buc.), 1973, XXII (3), 83.
Petre I., Filipideseu Irina, Branga Sonia — Igiena (Buc.), 1970, XIX (9), 579.
Peterson J. E., Steward R. D. — Amer. industr. Hyg. Ass. J., 1972, 33 (11), 293.
Race L. C. Kao, Richard M. F. — Arch. environm. Hlth, 1973, 27, 31.
Romano H. A., Safferman R. — J. Amer. Water. Works Ass., 1963 (2), 1169.
Reimers R. S., Burrows W. D., Krenkel P, A. — J. Wat. Poll Control Fed., 1973,
Romano H. A., Safferman R. — J. Amer. Water. Works Ass., 1963 (2), 1169.
Reimers R. S., Burrows W. D., Krenkel P, A. — J. Wat. Poll. Control Fed., 1973, 45, 814.
Robertson S. R. — J. Amer. Water Works Ass., 1960, 52 (4), 483
Rodier I. — L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau, Ed. Dunod, Paris, 1971.
Rossum V. R., Willarul P. A. — J. Amer. Water Works Ass., 1960, 52 (7), 911.
Riskin A. A. — Ghig. i sanit., 1972 (3), 60.
Sachder S. L., Lodge J. P., West P. W. — Analyt chim. Acta, 1972, 58 (1), 141.
Saliamon G. S., Popeleovskaia M. V. — Ghig. i sanit., 1971, (2), 60.
Saliamon G. S., Krasentiva I. A. — Ghig. i sanit., 1972 (2), 78.
Sanosvat L. S. — Ghig. i sanit., 1969 (4), 77.
Sandel E. D., Kolthoff J, M, — Mikrochim. Acta, 1927 (19).
Schüts Hay, Skerfring S. — Scand. J. Work Environ. Hlth, 1975 (1), 54.
Schood R. E. — Microchim. J., 1970, 15 (2), 208.
Schröder H. A., Kramer L. A. — Environ. Hlth, 1974 (6), 28, 303.
Secchi G. C., Alessio J. — Med. d. Lavoro, 1974, 65 (7—8), 235.
Sereda G. A., Artemova A. V. — Ghig. i sanit., 1973 (8), 62.
Seitz R. W. — Analyst chem., 1972, 44 (6), 957.
Shimojshi J. — Analitica chim. Acta., 1973 (64), 465.
Silvery I., K., Henley D. E., Wyott J. T. — J. Amer. Water Works Ass., 1972, 64 (1), 35.
Slonin D., Dianona S. M., Brazdova R. — J. Hyg. Epidem. (Praha), 1969, 13 (3), 313
Stanislaw S. — Roczn. Zak. Hig. (Warsz.), 1969, 20 (5), 527.
Steinmetz I. — Igiena (Buc.), 1976, XXV (1), 43.
Steward R. D., Dudd H. C., Gay H. H., Erley D. S. — Arch. Environ Hlth, 1970 (20), 164.
Straus H., Deleanu M. — Igiena (Buc.), 1972, XXI (7), 547.
Straus H. — Igiena (Buc.), 1973, XXII (4), 227.
Straus H. (sub red.) — Igiena, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1975.
Stupfel M. — Presse méd., 1970, 38 (47), 2 005.
Tanko V. V., Kzpirov V. N. — Ghig. i sanit., 1968 (8), 6
Tarasenko N. Y., Vorovieva R. S., Shabolina L. P., Tsvetkova R. P. — Ghig. i sanit. 1975 (9), 22.
Tendrovskaia V. A., Seveenko A. M., Miseenko V. A. — Ghig. i sanit., 1971 (7), 60.
Tendrovskaia V. A., Reisig I. S. — Ghig. i sanit., 1969 (5), 19.
Ury H. K., Perkins N. M., Goldsmith I. R. — Arch. Environ. Hlth, 1972, 25 (6), 314.
Vaasioky Ritta, Rantanev J. — Scand. J. Work Environ. Hlth, 1975 (1), 84.
Vincent D., Segonzae G. — Ann. Biol. Clin, 1965, 23 (3—4), 353.

Wahlenberg H., Lenhard I. — D t s c h. m e d. W s c h r., 1970, 95 (22), 1 224.
Waldbott L. G. — Health effects of environmental pollutants, Ed. Mosby Company C. V., St Louis, 1973
Yiu-Kee C., Hisokumi S. — E n v i r o n. S c i. T e c h n o l., 1970, 4 (10), 831.
Zamfir Gh. — I g i e n a (B u c.), 1970, XIX (10), 577.
Zamfir Gh. — I g i e n a (B u c.), 1971, XX (4), 241.
Zamfir Gh. — I g i e n a (B u c.), 1967, XVI (11), 651.
Zamfir Gh. — I g i e n a (B u c.), 1968, XVII (4), 193.
Zamfir Gh. — Poluarea mediului ambiant. Ed Junimea, Iaşi, 1974.
*** — Lutte contre la pollution des eaux. Col. Eyrolles et. Gauthier-Villars, Paris, 1969.
*** — Instrucţiuni metodologice în igiena comunală. Ministrul Sănătăţii, 1967.
*** — Metode de investigare în sectorul de igiena muncii, Ministerul Sănătăţii, 1969.
*** — Metode de investigare în domeniul medicinii muncii, Ministerul Sănătăţii, 1975.
*** — Metode de investigare în domeniul medicinii muncii, Ministerul Sănătăţii, 1976.
*** — Protecţia calităţii apelor. Ed. de Stat, Bucureşti, 1972.
*** — Determinarea pulberilor sedimentabile, STAS 10295/1975.
*** — Risques pour la santé du fait de l'environment O.M.S., Genève, 1972.
*** — Determinarea bioxidului de azot, STAS 10 329/1975.
*** — Determinarea pH-ului, STAS 6325/1975.
*** — Determinarea mercurului din apă, STAS 10 267/1975.
*** — Determinarea bariului din apă, STAS 10 258/1975.
*** — Determinarea fenolilor din apă, STAS 10 266/1975.