

всего водоема), если распределять объем выборки так, чтобы ее части были пропорциональны значениям вариабельности:

$$N_i = N \frac{D_i}{\sum_{i=1}^r D_i},$$

где r — число зон; D_i — дисперсия признаков i -той зоны.

Например, 10 станций для выростного пруда № 2 нужно распределить следующим образом:

$$N_1 = 7 \text{ ст.}, N_2 = 1 \text{ ст.}, N_3 = 2 \text{ ст.},$$

т. е. в первой зоне распределяются семь станций, во второй — одна, в третьей — две.

Аналогично можно провести распределение числа станций и во времени, однако для этой цели в данном случае требуется многолетний материал, которым мы в настоящее время не располагаем*.

Естественно, что описываемый метод применим не только для оценки численности планктонов в водоеме, но также во всех тех случаях, когда исследователю приходится обращаться к выборочному методу при одновременном изучении нескольких признаков генеральной совокупности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон Т. 1963. Введение в многомерный статистический анализ. Изд-во «Наука», М.
2. Рао С. Р. 1968. Линейные статистические методы и их применение. Изд-во «Наука», М.
3. Уилкс С. С. 1967. Математическая статистика. Изд-во «Наука», М.
4. Урбах В. Ю. 1964. Биометрические методы. Изд-во «Наука», М.

Поступила 24. XI 1971 г.

УДК 551.482.214

К МЕТОДИКЕ ОБЪЕМНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЗЛИЧНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

И. Г. ЕНАКИ, Б. И. НАБИВАНЕЦ

(Институт гидробиологии АН УССР, Киев)

Наиболее часто применяемый в гидрохимической практике классический весовой метод определения сульфатов, хотя и довольно точен, но трудоемок и требует ряда продолжительных операций. Поэтому при массовых анализах его стремятся заменить менее продолжительными и трудоемкими объемными или фотоэлектротурбидиметрическими методами. Преимущество первых в том, что они не требуют специального оборудования (аналитических весов, муфельных печей, оптических приборов и т. д.) и могут быть применены в полевых условиях.

* Кроме того, необходимо, чтобы изменения численности планктона из года в год в течение сезона происходили примерно одинаково.

В последнее время для определения сульфатов предложено несколько новых объемных методов, где в качестве индикаторов использованы бисазопроизводные хромотроповой кислоты [1, 3—6]. Один из них с ортаниловым К в качестве индикатора опробован нами при анализе нескольких десятков проб природных вод разной минерализации, отличающихся большим диапазоном концентрации сульфатов.

Цель работы заключалась в том, чтобы на основе статистической обработки результатов дать объективную оценку воспроизводства метода при массовых анализах природных вод различной минерализации, оценить его точность, а также сравнить с классическим весовым методом анализа.

По данному методу сульфаты определяют прямым титрованием в водно-ацетоновой среде раствором хлорида бария с применением ортанилового К—2-сульфобензол-6'-азо-2'')-1',8'-диоксинафталин-3',1-ди-сульфокислота-(7'-азо-1'')-2''-карбокисбензол — в качестве индикатора. Молекулярная форма ортанилового К в слабокислой среде имеет сине-фиолетовую окраску. При комплексообразовании с ионами Ba^{2+} окраска переходит в ярко-голубую. Так же окрашена ионизированная форма реагента при $pH > 7$, поэтому титрование проводят обычно в слабокислой среде. По нашим наблюдениям, наиболее четкий переход краски индикатора происходит при $pH \approx 3$.

Определению сульфатов с ортаниловым К мешают катионы, содержащиеся в природных водах (особенно Ca^{2+} и Mg^{2+}). Их удаляют пропусканием пробы через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме. Колонку регенерируют 3-н. соляной кислотой после 5—10-кратного ее использования в случае анализа пресных вод. При анализе высокоминерализованных вод регенерацию колонки проводят перед каждым определением.

Ход определения. В колбы емкостью 100 мл отбирают по 30 мл анализируемой воды и подкисляют 1-н. соляной кислотой до $pH \approx 5$ по индикатору п-нитрофенолу*. Затем аликвотные части (20,10 или 5 мл) анализируемых проб природной воды, предположительно содержащих соответственно 10—100, 100—500 или 500—1000 мг/л сульфат-ионов, пропускают через колонки с катионом КУ-2 в Н-форме со скоростью до 10 капель/мин. Колонки пять раз промывают дистиллированной водой порциями по 2 мл, присоединяя их к основному раствору. Элюат нейтрализуют 0,1-н. раствором по п-нитрофенолу до желтого окрашивания, затем добавляют по каплям 1-н. соляную кислоту до исчезновения окраски и еще 2 капли кислоты.

К полученному раствору с $pH \approx 3$ добавляют такой же объем ацетона, 10 капель 0,05%-ного водного раствора ортанилового К и титруют 0,02-н. раствором хлористого бария при энергичном перемешивании до перехода окраски из сине-фиолетовой в ярко-голубую.

При большом содержании сульфатов в анализируемой пробе тон окраски может несколько измениться вследствие выпадения в осадок сульфата бария и поэтому переход окраски индикатора визуально трудно определить. В таких случаях для более четкого определения конца титрования пробу необходимо разбавить.

Опыт нашей работы свидетельствует, что при наличии пяти—семи хроматографических колонок, которые попеременно находятся в работе, регенерации и промывке, один аналитик может проанализировать до 20—25 проб за 6 рабочих часов.

* К 30 мл воды добавляют 2 капли 0,1%-ного водного раствора п-нитрофенола.

Результаты анализов

Проверку пригодности данного метода для массовых анализов природных вод разной минерализации осуществляли тремя способами: определением воспроизводимости результатов, методом добавок и сравнением с классическим весовым методом.

Статистическую обработку результатов анализа проводили описанными в литературе способами [2].

Воспроизводимость анализа рассчитывали трехкратным определением сульфатов в 13 пробах воды Днестровского лимана с диапазоном SO_4^{2-} — 67,2—1277 мг/л.

Среднюю квадратичную ошибку (в %) находим по формулам:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$S\% = 100 \cdot s/\bar{x} \quad (2)$$

(x_i — единичное определение, \bar{x} — среднее значение из единичных определений, n — число параллельных определений).

Среднюю относительную ошибку (в %) при анализе каждой пробы устанавливали по формуле:

$$\pm \Delta \bar{x} = \frac{t \cdot s\%}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Использован коэффициент $t=4,30$ для числа определений $n=3$ и вероятности $F=0,95$. Из приведенных результатов расчетов (см. рисунок, знак «О») следует, что при данной выборке и вероятности в интервале концентрации сульфат-ионов 50—1300 мг/л относительное отклонение от среднего результата изменяется в пределах $\pm (1-6)\%$, закономерно возрастая по мере уменьшения концентрации SO_4^{2-} в пробе.

Точность анализа устанавливали методом добавок. В качестве «фона» использовали три пробы природной воды: из р. Днепр (40,8 мг/л SO_4^{2-}), Днестровского лимана (273,6 мг/л SO_4^{2-}) и р. Сарата (768,0 мг/л SO_4^{2-}). Вводили добавки сульфат-ионов от 24 до 960 мг/л с таким расчетом, чтобы они отличались не более чем в три раза от «фонового» содержания (в каждую пробу природной воды введено три добавки). Добавка сульфат-ионов к первой пробе равнялась в среднем 56,0 мг/л, ко второй — 416, к третьей — 560 мг/л. Средние квадратичные ошибки, рассчитанные по формуле (1), составляли соответственно: 1,47, 3,70 и 4,80 мг/л. Средние относительные ошибки $\pm \Delta \bar{x}$ (в %), рассчитанные по формуле (3) для $n=3$, $t=4,30$ и $F=0,95$, равнялись соответственно $\pm 6,50$, $\pm 2,21$ и $\pm 2,13\%$ при расчете на добавленное количество сульфата и $\pm 4,76$, $\pm 1,68$ и $\pm 1,27\%$ при расчете на общее количество сульфатов. На рисунке эти значения показаны знаком «х». Из рисунка видно, что точность определения известного содержания SO_4^{2-} имеет те же порядок и ход при изменении концентрации SO_4^{2-} , как воспроизводимость анализа проб с неизвестным содержанием сульфат-ионов. Таким образом, полученные данные указывают на отсутствие систематической ошибки при определении SO_4^{2-} объемным методом с применением индикатора ортанилового К.

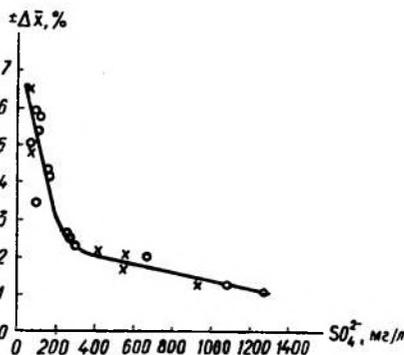
Объемный и весовой методы определения сравнивали путем статистической обработки результатов анализа 34 проб природной воды с содержанием сульфат-ионов 23,2 — 1354 мг/л.

При расчете средней квадратичной ошибки (в %) по формуле (2) результаты весовых определений принимали за $\bar{x}=100\%$, результаты объемных определений — за x_i (в % к \bar{x}).

В результате для $n=34$, $t=2,04$ и $P=0,95$ получены значения средней квадратичной ошибки $S=4,0\%$ и средней относительной ошибки (довери-

Зависимость средней относительной ошибки (доверительного интервала) от концентрации SO_4^{2-} в природных водах:

о — воспроизводимость результатов определения в пробах неизвестного состава; х — точность определения, найденная методом добавок.



тельного интервала) $\Delta\bar{x} — \pm 1,4\%$. Таким образом, объемный и весовой методы определения SO_4^{2-} в природных водах дают практически одинаковые результаты.

Полученные данные позволяют рекомендовать объемный метод с применением ортанилового К в качестве индикатора для массового определения сульфат-ионов в природных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимова Т. Г., Дедкова В. П., Саввин С. Б. 1969. В сб.: «Примен. орган. реагентов в химико-аналит. контр. кач. мат-лов», 2, Московский дом научно-технической пропаганды.
2. Доерфель К. 1969. Статистика в аналитической химии. Изд-во «Мир».
3. Каралова З. К., Шиббаева Н. П. 1964. Определение микроколичеств ионов сульфата в высокочистой воде. «Ж. аналит. хим.», 17, 253.
4. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Акимова Т. Г. 1967. Сравнительно-аналитическая характеристика некоторых реагентов на барий и сульфат-ионы. «Тр. Комисс. по аналит. хим.», 17, 322.
5. Саввин С. Б., Акимова Т. Г., Дедкова В. П. 1971. Определение сульфат-ионов в природных и промышленных водах с различными индикаторами. В кн.: «Орган. реагенты для опред. Ba^{2+} и SO_4^{2-} ».
6. Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Макарова В. П. 1962. Новые металлоиндикаторы для ионов бария. «Ж. анал. хим.», 17, 43.

Поступила 1.VI 1971 г.

УДК 577.472:582.232

РАСЧЕТ СГУЩЕНИЯ БИОМАССЫ СИНЕЗЕЛЕННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ПРИ ОТСТАИВАНИИ

И. И. КАЛАНТЫРЕНКО

(Украинский н.-и. институт гидротехники и мелиорации, Киев)

В связи с проблемой «цветения» воды в водохранилищах, обусловленного массовым размножением синезеленых водорослей, интерес представляет вопрос изъятия из водоемов и сгущения водорослевой массы. Последнее необходимо для улучшения санитарного состояния