

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Е.В. Елипашева, П.Н. Куликов, А.С. Камашева, Г.М. Сергеев

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Химический факультет
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
Shlena@bk.ru*

Поступила в редакцию 3 декабря 2010 г.

Предложены методики проточно-инжекционного анализа и потенциометрического титрования с ионоселективным электродом для избирательного определения ионов Ca^{2+} в некоторых природных водах. В качестве реагента рекомендовано использовать низкодентантный лиганд – нитрилотириуксусную кислоту, образующую комплексы с Ca^{2+} и Mg^{2+} различной устойчивости. Наилучшими метрологическими параметрами характеризуется проточно-инжекционный анализ: предел обнаружения – 0.4 мг Ca^{2+} /л; диапазон определяемых концентраций 1–200 мг Ca^{2+} /л; относительная погрешность менее 20 %.

Ключевые слова: определение кальция, природные воды, проточно-инжекционный анализ, кондуктометрия, потенциометрическое титрование.

Елипашева Елена Валерьевна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – экологический мониторинг природных вод методами проточно-инжекционного анализа и хроматографии.

Автор 23 статей.

Куликов Павел Николаевич – аспирант кафедры аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – потоковые методы анализа природных и очищенных вод.

Камашева Анна Сергеевна - студент V курса химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – анализ питьевых вод на содержание токсичных и биогенных веществ.

Сергеев Геннадий Михайлович – д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: вещественный анализ объектов окружающей среды и технологических сред инструментальными методами.

Автор около 150 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

На станциях водоподготовки природных вод перед подачей воды в систему централизованного водоснабжения используют сорбционные способы и химические реагенты, которые могут нарушить естественный сульфатно-карбонатный кальциевый баланс. Таким вопросам уделяется недостаточное внимание. В техноло-

гии производства очищенных или кондиционированных бутилированных питьевых вод прибегают к специальным методам обработки воды с целью коррекции её солевого состава, что не всегда улучшает качество природной воды.

Физиологическая полноценность питьевой воды количественно характеризуется в виде минимально необходимых значений соответствующих показателей. Они установлены (рекомендации ВОЗ) не только по ряду катионов и анионов,

но и по жесткости воды (1.5 мг-экв/л), а также по оптимальному содержанию ионов кальция (60 мг/л). Концентрация кальция в воде централизованного водоснабжения не регламентируется. Вместе с тем, известны нормативы физиологической полноценности для бутилированных столовых питьевых вод первой категории -130, высшей категории – (25-80) мг/л [1].

Применяются различные методы контроля содержания ионов кальция в водах: ионная хроматография [2, 3], молекулярная и атомно-абсорбционная спектроскопия [4-6], ионометрия [7, 8] и другие инструментальные методы [9, 10]. Способ комплексонометрического титрования с металлохромным индикатором рекомендован ГОСТ 23268.5-78 [11]. Однако, избирательность определения ионов Ca^{2+} с использованием общепринятого титранта – раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты невысока. Требуется специальные условия, чтобы устранить влияние Mg^{2+} ; мешают Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} . Фосфат- и карбонат-ионы осаждают Ca^{2+} при pH = 10.

Большое внимание уделяется проточно-инжекционному анализу – быстроразвивающемуся направлению аналитической химии [12]. Основные принципы современного проточно-инжекционного анализа (ПИА) изложены в [13, с. 440]. Различные способы ПИА рассмотрены в статье [14]; обсуждаются преимущества последовательного проточно-инжекционного анализа [15-17]. Работы [18, 19] посвящены применению ПИА для анализа вод; предлагаются методики [20] проточного определения ионов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов с использованием атомно-абсорбционного и масс-спектрометрического детектирования. При фотометрическом определении ионов Ca^{2+} в водах способом последовательного проточно-инжекционного анализа чаще всего используют реакцию с крезолфталеинкомплексом;

ионы Mg^{2+} маскируют 8-оксихинолином; достигнутые пределы обнаружения составляют 0.05-0.5 мг/л [21]. В отечественной публикации [22] приводится описание кондуктометрического «безпоточкового» способа комплексонометрического титрования ионов кальция в лекарственных формах щелочным раствором трилона Б. Выделяющиеся при комплексообразовании катионы гидроксония взаимодействуют с ионами гидроксида, при этом комплексообразователь кальция не разрушается.

Целью настоящей работы являлось избирательное определение ионов кальция в некоторых природных водах методами проточно-инжекционной кондуктометрии и потенциометрического титрования с использованием нитрилтриуксусной кислоты в качестве реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый нами способ последовательного проточно-инжекционного анализа заключается в следующем. Осуществлялась последовательная инъекция в поток реагента нескольких проб одинакового объема с различными добавками искомого аналита. При этом после каждого ввода пробы создавался концентрационный градиент контролируемого продукта реакции, что обеспечивало воспроизводимую величину регистрируемого сигнала, меняющегося со временем при прохождении «химически измененной» пробы через проточную ячейку.

Проточно-инжекционный анализ выполняли на установке блочного типа, собранной на базе хроматографа «Цвет-3006» (рис. 1). Аппаратура включала насос, который с постоянной скоростью (2 мл/мин) прокачивал через проточную систему $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор нитрилтриуксусной кислоты (H_3L), содержащей 0.2 М трис-(оксиметил)аминометана (pH = 7), называемого «трис-буфером» [23, с. 88].

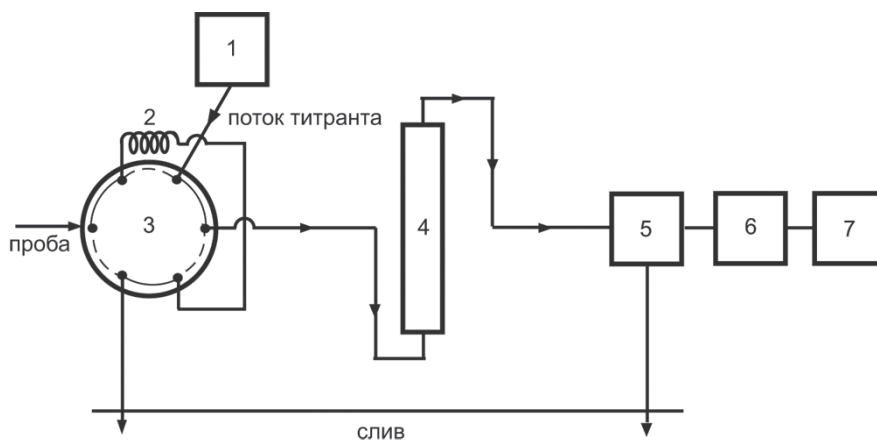
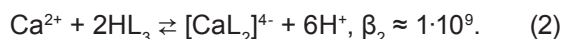
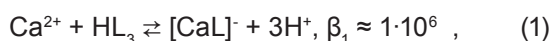


Рис. 1. Блок-схема проточно-инжекционной системы на базе хроматографа «Цвет-3006»: 1 – насос; 2 – петля-дозатор; 3 – кран ввода пробы; 4 – реакционный смеситель; 5 - кондуктометрическая ячейка; 6 – кондуктометр; 7 – самописец

В приятых условиях эксперимента трис-(оксиметил)аминометан не является потенциальным лигандом ($pK_a = 8,08$ [24, с. 678]) по отношению к ионам Ca^{2+} , поскольку находится (93 %) в протонированной форме: $H_3N^+C(CH_2OH)_3$.

Кроме этого, даже в благоприятных условиях ($pH > 9$) устойчивость комплексов этого лиганда с ионами щелочноземельных элементов не превышает прочности соответствующих аммиаков ($\beta \approx 0$ [25, 26]) и не может составить конкуренцию нитрилотриацетатным комплексам кальция [27, Р. 139]:



Анализируемую воду с добавками стандартных растворов $Ca(NO_3)_2$ (х.ч.) дозировали с помощью петли (50 мкл). Пробу с добавками получали, прибавляя к 10 мл образца различные аликвоты раствора стандарта. Для улучшения дисперсии пробы в потоке раствора реагента использовали реакционный смеситель (50 × 6 мм), заполненный кварцевым стеклом. Такой способ позволяет в заданной последовательности увеличивать концентрацию ионов Ca^{2+} в пробе и, тем самым, получить зависимость аналитического сигнала от концентрации вводимой добавки.

Регистрируемые изменения электропроводности наблюдаются за счет увеличения концентрации образующихся анионных комплексов кальция в присутствии заданного избытка нитрилотриуксусной кислоты и буферного раствора на основе трис-(оксиметил)аминометана. На диаграммной ленте самописца фиксировали концентрационные сигналы, которые имели форму симметричных пиков. По данным измерений строили зависимости в координатах «площадь (S) пика, мкВ·с — содержание Ca^{2+} в добавке, мг/л». За «полезный» сигнал принимали площадь пика, отвечающую суммарному изменению удельной электропроводности за определенный промежуток времени, с поправкой на сигнал фона. Величина отрезка на оси абсцисс (рассчитанная по соответствующей программе) отвечала искомой концентрации ионов Ca^{2+} . При $pH = 7$ не мешают фосфат- и карбонат-ионы; допустимо присутствие избытка ионов Mg^{2+} в массовом отношении 20 : 1.

Диапазон определяемых содержаний Ca^{2+} : 1-50 мг/л (без разбавления пробы при условии 10-20 кратного избытка реагента); предел обнаружения 0,4 мг/л; относительная погрешность составляет 5-10 % (в условиях термостатирования кондуктометрической ячейки) и 15-20 % (без термостатирования).

При потенциометрическом титровании ионов кальция применяли рН-метр-милливольтметр «рН-121», отечественный Са-селективный пленочный электрод (1·10⁻² М внутренний раствор

сравнения $Ca(NO_3)_2$), вспомогательный хлорид-серебряный электрод. Электродная функция ($n = 7$; $P = 0,95$) для Са-электрода имела вид: $E, мВ = (180 \pm 10) - (28 \pm 2) \cdot pC(Ca^{2+})$. Предел обнаружения ионов Ca^{2+} : 5·10⁻⁷ М. Коэффициент электродной селективности $K_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 7 \cdot 10^{-3}$.

Методика потенциометрического титрования ионов кальция заключалась в следующем.

Титровали 10 мл анализируемой воды с добавлением раствора NaOH (до $pH = 11$) 1·10⁻³ М раствором нитрилотриуксусной кислоты. Изменение потенциала электродной пары «Са-ИСЭ - хлоридсеребряный электрод» в области скачка титрования составляло 80-100 мВ. Полученные результаты обрабатывали с использованием ПК общепринятым способом [28]. Не оказывают влияния на результаты титрования ионы Mg^{2+} (массовое отношение 1:10). Незначительное содержание в анализируемых водах других ионов щелочноземельных металлов и переходных элементов не смещает точку эквивалентности. Область определяемых концентраций Ca^{2+} : 10-100 мг/л, предел обнаружения - 5 мг/л, суммарная погрешность анализа не превышает 10 %.

В качестве независимого метода использовали индикаторное комплексометрическое титрование (рекомендации ГОСТ 23268.5-78). Для этого в коническую колбу вместимостью 250 мл помещали 50 мл анализируемой воды, разбавляли бидистиллированной водой до 100 мл, подкисляли 0,1 М раствором HCl до pH 3-4 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Кипятили 5 мин для удаления диоксида углерода. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли 20 мл 20 %-го раствора NaOH и устанавливали $pH = 12-13$. Прибавляли индикатор - мурексид (смесь с NaCl в массовом соотношении 1:100) и титровали 5·10⁻² М раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты до изменения цвета титруемого раствора из малинового в красно-фиолетовый. Содержание ионов Ca^{2+} в пробе объемом 250 мл должно быть больше 1 мг; погрешность: 0,02 мг Ca^{2+} .

Объектами анализа являлись пробы воды централизованных систем водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода (первичные источники водозабора – реки Ока и Волга). Кроме этого, бутилированные очищенные (кондиционированные) питьевые воды: «Аква Минерале» («Пепси Кола», г. Самара; СКВ. 1, 3) – артезианская очищенная вода первой категории; «Бон Аква» («Кока Кола Эйчбиси-Евразия», г. Самара, СКВ. 29487, 37392, 42509) – очищенная кондиционированная вода первой категории.

В течение марта-апреля 2010 г. анализ воды централизованного водоснабжения проводили еженедельно (по три партии вод и три пробы в каждой). Бутилированные питьевые воды анализировали на протяжении

2010 г. (ежеквартально, не менее трех партий вод одного наименования и трех проб из каждой партии). Кроме этого, оценивали содержание Ca^{2+} в природных питьевых водах Нижегородской области. Природными источниками воды, не прошедшей дополнительной обработки, служили артезианские скважины с глубиной залегания водоносного слоя от 50 до 150 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основное внимание в работе было уделено выбору оптимального реагента, избирательного по отношению к ионам кальция. Для этого была рассчитана закомплексованность ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (основного мешающего иона при определении ионов кальция) с лигандами различной дентатности - рядом аминокислот и их производных – нитрилотриуксусной (анион - нитрилотриацетат, **НТА**), этилендиаминтетрауксусной (**ЭДТА**) и диэтилентриаминпентауксусной (**ДТПА**) кислотами. При этом учитывали значения констант устойчивости комплексов с соответствующими лигандами [27], протонирование лигандов и гидролиз ионов металлов [29].

При расчете условных констант устойчивости комплексов принимали во внимание рекомендации [26, 30]. Известно, что величины таких констант постоянны только при заданных условиях эксперимента (концентрации реагентов, pH растворов и др.). Термин «условная константа устойчивости» предложен Г. Шварценбахом [31] и широко используется в современной аналитической химии [32].

В области концентраций ионов металла менее $n \cdot 10^{-3}$ М, считая, что протонированные и смешанные комплексы отсутствуют, выражение для общей условной константы устойчивости моноядерного комплекса ML_n в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg \beta_n^{\text{усл}}(\text{ML}_n) = \lg \beta_n(\text{ML}_n) - \lg \alpha_{\text{M(OH)}} - \lg \alpha_{\text{G(OH)}} - n \lg \alpha_{\text{L(H)}} - n \lg \alpha_{\text{L(G)}} \quad (3)$$

Здесь $\beta_n(\text{ML}_n)$ – общая константа устойчивости n-комплекса (табличные данные, относящиеся к условиям депротонизации лиганда и исключаяющим гидролиз ионов металла М); $\alpha_{\text{M(OH)}}$ и $\alpha_{\text{G(OH)}}$ – коэффициенты побочных реакций, учитывающие гидролиз определяемого (М) и сопутствующего (G) ионов металлов соответственно.

$$\alpha_{\text{M(OH)}} = 1 + \beta_{1, \text{M(OH)}} \cdot [\text{OH}^-] + \beta_{2, \text{M(OH)}} \cdot [\text{OH}^-]^2 + \dots, \quad (4)$$

где $\beta_{1, \text{M(OH)}}$; $\beta_{2, \text{M(OH)}}$ и т.д. – общие константы устойчивости гидроксокомплексов [29]; аналогично вычисляли значения $\alpha_{\text{G(OH)}}$.

Коэффициент $\alpha_{\text{L(H)}}$ учитывает протонизацию лиганда L:

$$\alpha_{\text{L(H)}} = 1 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + \dots \quad (5)$$

где $K_1 = 1/k_j$; $K_2 = 1/k_{j-1}$ – константы протонирования H_jL ; k_j, k_{j-1} и т.д. – соответствующие константы кислотности H_jL [27].

Коэффициент $\alpha_{\text{L(G)}}$ учитывает комплексообразование лиганда L с сопутствующим ионом металла G:

$$\alpha_{\text{L(G)}} = 1 + \beta_{1, \text{L(G)}} \cdot [\text{L}] + \beta_{2, \text{L(G)}} \cdot [\text{L}]^2 + \dots \quad (6)$$

где $\beta_{1, \text{L(G)}}$; $\beta_{2, \text{L(G)}}$ и т.д. – общие константы устойчивости комплексов GL_n .

Значение условных констант устойчивости состоит в том, что их можно использовать в расчетах так же, как и табличные константы. Однако результаты таких вычислений относятся к конкретным условиям эксперимента, не отвечающих тем, которые были приняты авторами справочных данных (сильнощелочные среды, отсутствие конкурирующих реакций).

Полагают, что титрование с приемлемой точностью возможно, если $\lg \beta_n^{\text{усл}}(\text{ML}_n) > 7$. Ион металла G не мешает определению эквивалентных количеств М, если оптимизировать величину pH раствора титруемой смеси ионов М и G таким образом, чтобы выполнялось соотношение: $\lg \beta_n^{\text{усл}}(\text{ML}_n) - \lg \beta_n^{\text{усл}}(\text{GL}_n) \geq 4$.

Ионохроматографические данные о содержании природных лигандов – анионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и F^- , HPO_4^{2-} , являющихся макро- и микрокомпонентами бутилированных очищенных природных вод Нижегородской области, и вод централизованного водоснабжения различных районов г. Н. Новгорода, опубликованы нами ранее [33-35].

Принимая во внимание равновесные концентрации природных лигандов и учитывая константы устойчивости соответствующих комплексов кальция [30, 36], нами, с использованием известных уравнений [26, 30], рассчитана суммарная доля таких комплексов по отношению к общему содержанию ионов кальция. В зависимости от типа вод (за исключением сильноминерализованной воды «Ветлужская») эта величина составляет от 1 до 10 %, что согласуется с данными [37]. Однако и для природных вод с минерализацией 1-5 г/л закомплексованность ионов Ca^{2+} с природными лигандами оказывается меньше по сравнению с аналогичной характеристикой для комплексонов.

На основании расчетов построены диаграммы зависимости значений $\lg \beta_{\text{усл}}$ комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} от величин pH растворов различных лигандов (ЭДТА, ДТПА, НТА) – рис. 2. Из приведенных диаграмм следует, что высокодентатные лиганды – ЭДТА и ДТПА не могут обеспечить избирательного определения ионов

Ca^{2+} в присутствии Mg^{2+} , поскольку величины $\Delta \lg \beta_{\text{усл}}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) \leq 4$ ед. даже в сильнощелочных средах, где проявляется влияние других посторонних ионов. Максимальное различие в величинах $\lg \beta_{\text{усл}} = (6-9)$ ед. наблюдается для нитрилотриуксусной кислоты в области $\text{pH} = 7-10$.

Для устранения мешающего влияния ионов магния в условиях 10-20 кратного избытка реагента [38] при проточно-инжекционном определении Ca^{2+} с кондуктометрической регистрацией образующихся нитрилотриацетатных комплексов оптимальной являлась величина pH , равная 7:

$$\Delta \lg \beta_{\text{усл}}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = 6$$

Использование метода добавок иллюстрирует рис. 3. Уравнение полученной зависимости для образца воды № 1 (см. табл. 1) имеет вид: $S = (10.8 \pm 0.5) \cdot C_{\text{доб.}} + (1.00 \pm 0.04) \cdot 10^3$, где S – площадь пика, мкВ·с; $C_{\text{доб.}}$ – содержание ионов Ca^{2+} в растворе добавки, мг/л. Величина $C_x = (92 \pm 4)$ мг/л. В качестве примера на рис. 4 приведена кривая потенциометрического титрования образца воды № 1 с использованием кальциевого ионоселективного электрода и раствора нитрилотриуксусной кислоты в качестве титранта. В табл. 1 представлены результаты определения ионов Ca^{2+} в различных образцах очищенных природных вод комплексометрическим титрованием по методике ГОСТ, методом потенциометрического титрования с Са-ИСЭ и способом проточно-инжекционного анализа. Данные

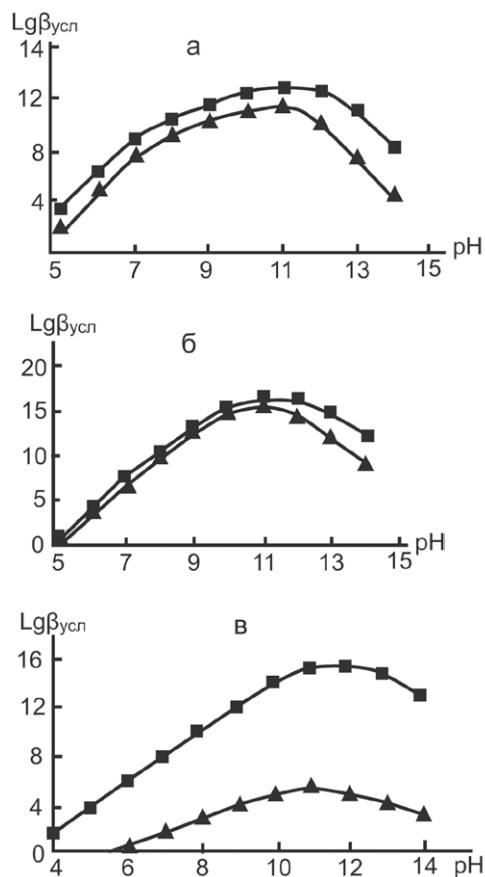


Рис. 2. Диаграммы зависимости условных констант устойчивости ($\lg \beta_{\text{усл}}$) комплексов Ca^{2+} (■) и Mg^{2+} (▲) от величины pH растворов для различных лигандов: а – ЭДТА; б – ДТПА; в – НТА

Таблица 1

Результаты определения ионов Ca^{2+} (средние значения) различными методами в очищенных природных водах (март – апрель 2010 г); $n = 3, P = 0.95$

Вид воды	Образцы вод	Содержание ионов Ca^{2+} , мг/л		
		Методика ГОСТ	Потенциометрическое титрование	ПИА
Вода централизованного водоснабжения различных районов г. Н.Новгорода (первоисточник – р. Ока)	1	90 ± 4	92 ± 4	92 ± 4
	2	88 ± 4	86 ± 4	85 ± 4
	3	92 ± 4	94 ± 5	96 ± 5
	4	95 ± 5	98 ± 6	100 ± 7
	5	78 ± 3	80 ± 4	76 ± 4
	6	94 ± 4	90 ± 4	92 ± 4
Вода централизованного водоснабжения различных районов г. Н.Новгорода (первоисточник – р. Ока)	7	39 ± 3	38 ± 3	40 ± 3
	8	31 ± 3	33 ± 3	32 ± 3
Бутилированная очищенная (кондиционированная) вода	“Аква Минерале”	< 4	< 5	2.0 ± 0.2
	“Бон Аква”	24 ± 2	22 ± 2	26 ± 3

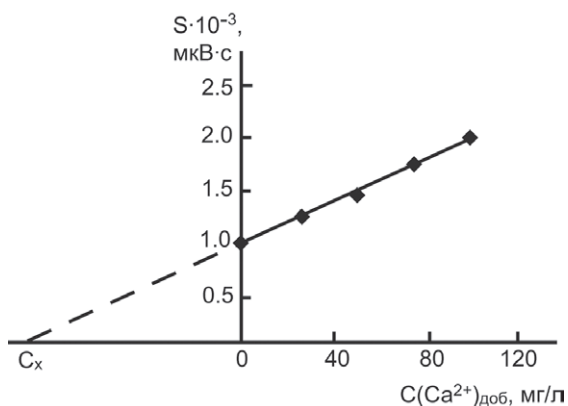


Рис. 3. Использование метода добавок в проточно-инжекционном анализе

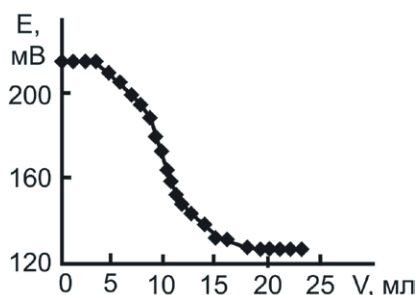


Рис. 4. Кривая потенциметрического титрования образца воды (№ 1) с использованием Са-ИСЭ и раствора НТА

Таблица 2

Результаты определения ионов Ca^{2+} (средние значения) методом ПИА в воде артезианских скважин и бутилированных природных водах Нижегородской области (март – апрель 2010 г.); $n = 3$, $P = 0.95$

Образцы вод	Содержание ионов Ca^{2+} , мг/л
г. Бор	26 ± 2
г. Балахна	36 ± 3
п.г.т. Красные Баки	29 ± 3
“Сарова”	35 ± 3
“Дивеевская”	12 ± 1
“Ветлужская”	18 ± 2

с использованием трех независимых методов в пределах погрешности эксперимента являются сходимыми.

Вместе с тем, титриметрические методики по сравнению с проточно-инжекционным анализом характеризуются меньшими предельными возможностями (концентрация Ca^{2+} в воде «Аква Минерале» ниже предела обнаружения).

Обращает внимание тот факт, что вода централизованного водоснабжения, поступающая после очистки и обеззараживания из реки Ока, содержит в 2.5 раза больше ионов Ca^{2+} по сравнению в водой, первоисточником которой является река Волга. Технологические процессы обработки воды существенно не изменяют концентрацию Ca^{2+} (входной контроль: (90 ± 2) для р. Ока и (40 ± 10) мг/л для р. Волга). Для всех вод, прошедших обработку, норматив физиологической полноценности по Ca^{2+} выполняется. Однако содержание ионов Ca^{2+} в бутилированной воде «Аква Минерале» ниже рекомендуемых величин и требует корректировки солевого состава.

Концентрация Ca^{2+} в воде некоторых артезианских скважин и бутилированных неочищенных природных вод Нижегородской области приведена в табл. 2. Диапазон изменения содержания ионов кальция (от 12 до 36 мг/л) в целом соответствует рекомендуемому уровню.

ВЫВОДЫ

Разработаны методики проточно-инжекционного анализа и потенциметрического титрования с ионоселективным электродом для избирательного определения ионов Ca^{2+} в воде централизованного водоснабжения, артезианских скважин и очищенных (кондиционированных) природных водах, расфасованных в емкости.

Избирательность анализа обеспечивается использованием в качестве реагента нитрилотриуксусной кислоты, образующей в принятых условиях эксперимента с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексы различной устойчивости.

Метрологические характеристики рекомендуемых методик удовлетворяют требованиям нормативных документов. Установлена хорошая сходимость результатов определений независимыми методами, в том числе способом комплексонометрического титрования (методика ГОСТ).

Преимуществами проточно-инжекционного анализа является низкий предел обнаружения ($0.4 \text{ мг } \text{Ca}^{2+}/\text{л}$), широкий диапазон определяемых концентраций (при разбавлении пробы - до $200 \text{ мг } \text{Ca}^{2+}/\text{л}$), небольшая относительная погрешность (менее 20 %), экспрессность и возможность автоматизации.

ЛИТЕРАТУРА

- СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 27 с.
- Garcia-Fernandez R., Garcia-Alonso J.I., Sanz-Medel A. Simultaneous determination of inorganic anions, calcium and magnesium by suppressed ion

- chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1033, № 1. P. 127-133.
3. Eith C., Kolb M., Seubert A. Практическая ионная хроматография / [Ed. K.H. Viehweger], [ред. русск. перевода Л.А. Духова]. Herisau - Москва, Switzerland - Россия. 2005. 178 с.
4. Xiao G., Li P., Zhang Y. Simultaneous determination of calcium and magnesium by a method to multivariate partial least-squares regression // *J. Spectrosc. Lab.* 2002. V. 19, № 5. P. 602-605.
5. Zenki M., Masutani T., Yokoyama T. Repetitive determination of calcium ion and regeneration of a chromogenic reagent using chlorophosphonazo III and an ion exchanger in a circulatory flow injection system // *Anal. Sci.* 2002. V. 18, № 10. P. 1137-1140.
6. Yang Y., Bi L., Liu M. Determination of maintenance in water of ions of calcium with the use of photometric method // *Ind. Water Treat.* 2001. V. 21, № 12. P. 34-35.
7. Ионметрия в неорганическом анализе / Л.А. Демина [и др.]. М.: Химия, 1991. 192 с.
8. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. М.: Мир, 1986. 231 с.
9. Wollenweber D., Stassburg S. Wunch G. Determination of Li, Na, Mg, K, Ca and Fe with ICP-MS using cold plasma conditions // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1999. V. 364, № 5. P. 433-437.
10. Barnes James H., Gron Ole A., Hieftje Gary M. Determination of Ca^{2+} and K^+ by pulsed glow discharge sectorfield mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19, № 12. P. 1564-1566.
11. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. Справочник ТК по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 840 с.
12. Золотов Ю.А. Проточный анализ // *Ж. аналит. химии*. 2000. Т. 55, № 7. С. 677-678.
13. Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Т. 1. 623 с.
14. Москвин Л.Н., Москвин А.Л. Проточные методы – общие принципы автоматизации химического анализа // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2005. Т. 49, № 2. С. 11-15.
15. Barnett N.W., Lenehan C.E., Lewis S.W. Sequential injection analysis: An alternative approach to process analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.* 1999. V. 18, № 5. P. 346-353.
16. Economou A., Tzanavaras P.D., Themelis D.G. Sequential-injection analysis: principles, instrument construction and demonstration by a simple experiment // *J. Chem. Educ.* 2005. V. 82, № 12. P. 1820-1822.
17. Pasamontes A., Callao M.P. Sequential injection analysis linked to multivariate curve resolution with alternating least squares // *Trends Anal. Chem.* 2006. V. 25, № 1. P. 77-85.
18. Cerda V. etc. Flow techniques in water analysis // *Talanta*. 1999. V. 50, № 4. P. 695-705.
19. Miro M., Estela J.M., Cerda V. Application of flowing-stream techniques to water analysis. Pt II. General quality parameters and anionic compounds: halogenated, sulphur and metalloid species // *Talanta*. 2004. V. 62, № 1. P. 1-15.
20. Miro M., Estela J.M., Cerda V. Application of flowing-stream techniques to water analysis. Pt III. Metal ions: alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multi-elemental analysis // *Talanta*. 2004. V. 63, № 2. P. 201-223.
21. Raquel B.R. Mesquita, Antonio O.S.S. Rangel. A review on sequential injection method for water analysis // *Analytica Chimica Acta*. 2009. V. 648, № 1. P. 7-22.
22. Евстратова К.И., Бахолдина Л.А., Ивановская Т.Ю. Комплексоно-кондуктометрия и применение её в анализе лекарств, энтеросорбентов и пищевых добавок / Тез. докл. междунар. науч. конф. «Фармация в XXI веке: инновации и традиции». Санкт-Петербург, 7-8 апреля 1999. С.Пб. 1999. С. 233.
23. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
24. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 томах. Том 2 / [Ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер]. / [Под ред. акад. Ю.А. Золотова]. М.: Мир. Аст, 2004. Т. 2. 728 с.
25. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.
26. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
27. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. V. 1. Amino Acids. New York – London: Plenum Press, 1974. 469 p.
28. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. 516 с.
29. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
30. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
31. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
32. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В двух томах. Том 1 / [Ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер] / [Под ред. акад. Ю.А. Золотова]. М.: Мир. Аст, 2004. Т. 1. 608 с.
33. Шляпунова Е.В., Сергеев Г.М. Анионная хроматография и редокс-фотометрия в анализе питьевых вод // *Ж. приклад. химии*. 2008. Т. 81, № 5. С. 730-735.
34. Шляпунова Е.В., Сергеев Г.М. Экологический мониторинг: анализ и идентификационные признаки природных питьевых вод // *Вестник ННГУ*. 2010. № 1. С. 116-121.

35. Елипашева Е.В., Максимова Т.В., Куликов П.Н., Сергеев Г.М. Ионхроматографическое определение некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах // Вода: экология, химия. 2011. № 1. С. 61-65.
36. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.
37. Шляпунова Е.В., Сергеев Г.М., Пискунова М.С. Мониторинг природных столовых и питьевых минеральных вод: взаимосвязь содержания микро (F^- , NO_3^-)- и макро (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) компонентов // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 1-2. С. 53-60.
38. Вершинин В.И., Панфилов П.В. Низкодентатные лиганды как титранты в комплексомерии. Кривые титрования при образовании смеси комплексов // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, №5. С. 486-491.

SELECTIVE DETERMINATION OF CALCIUM-IONS IN NATURAL WATERS BY FLOW-INJECTION CONDUCTOMETRIC ANALYSIS AND POTENCIOMETRIC TITRATION

E.V. Elipasheva, P.N. Kulikov, A.S. Kamasheva, G.M. Sergeev

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
Shlena@bk.ru*

Methods of flow-injection analysis and potentiometric titration using ion-selective electrode for selectivity determination of Ca^{2+} in treated waters. Nitrilotriacetic acid was used as the reagent. This suggested method is based on the usage of different stability nitrilotriacetic complexes of calcium and magnesium. The flow injection method has the best characteristics: the thresholds of detectability was 0.4 mg/l; the total error for the calcium-ion's concentration of (1 – 200) mg/l does not exceed 20 %

Keywords: calcium, determination, potable water, flow-injection analysis, conductometry, potentiometric titration.