

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Н. Н. Цветкова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ
для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
Экология и природопользование

Калининград
2023

УДК 579.2

Рецензент

кандидат биологических наук, доцент кафедры водных биоресурсов и
аквакультуры ФГБОУ ВО «КГТУ» О.Е. Гончаренок

Цветкова, Н. Н.

Геохимия окружающей среды: учеб.-методич. пособие по выполнению лабораторных работ для студ. бакалавриата по напр. подгот. 05.03.06 Экология и природопользование / **Н. Н. Цветкова.** – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2023. – 106 с.

В учебно-методическом пособии представлены учебно-методические рекомендации по выполнению лабораторных работ по дисциплине «Геохимия окружающей среды», включающие план проведения занятий, используемое оборудование и материалы, алгоритм проведения и обработки опытных данных, формы отчетов по лабораторным занятиям.

Табл. 18, рис. 29, список лит. – 16 наименований

Локальный электронный методический материал. Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ. Рекомендовано к использованию в учебном процессе методической комиссией института рыболовства и аквакультуры ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» университет» 25 сентября 2023 г., протокол № 17

УДК 579.2

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1. Основные правила работы в гидрохимической лаборатории.....	8
Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ.....	30
Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ КИСЛОРОДА объемным йодометрическим методом (по методу Винклера)	37
Лабораторная работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ СЕРОВОДОРОДА объемным йодометрическим методом.....	43
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ объемным йодометрическим методом.....	46
Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ ПЕРМАНГАНАТНЫМ СПОСОБОМ.....	49
Лабораторная работа № 7. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рН) ВОДЫ.....	53
Лабораторная работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА.....	56
Лабораторная работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ИОНОВ (HCO_3^{1-}).....	60
Лабораторная работа № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ.....	62
Лабораторная работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ (Ca^{2+}) И МАГНИЯ (Mg^{2+}) В ВОДЕ.....	65
Лабораторная работа № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДЕ.....	70
Лабораторная работа № 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ колориметрическим методом	70
Лабораторная работа № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ФОСФОРА ФОСФАТОВ колориметрическим методом (метод Морфи-Райли).....	81
Лабораторная работа № 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ АЗОТА АММОНИЙНОГО И АММИАКА по методу Несслера.....	79
Лабораторная работа № 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ АЗОТА НИТРИТОВ с реактивом Грисса	85
Лабораторная работа № 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ НИТРАТ ИОНОВ с салициловой кислотой.....	87
Лабораторная работа № 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ с использованием роданистых солей.....	90
Лабораторная работа № 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ КРЕМНИЯ В ВОДЕ	92
Лабораторная работа № 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА.....	94
Лабораторная работа № 21. РАСЧЕТ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ, определение класса и группы природных вод.....	92
Лабораторная работа № 22. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ по гидрохимическим показателям применительно к нуждам рыбного хозяйства.....	94
Приложение	101
Литература.....	105

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ разработано для направления подготовки 05.03.06 Экология и природопользование (для очной формы обучения) по дисциплине «Геохимия окружающей среды», входящей в общепрофессиональный модуль (В) образовательной программы бакалавриата по соответствующему направлению формируемой участниками образовательных отношений.

Цель освоения дисциплины состоит в формировании определённого объёма знаний в области геохимии при решении экологических проблем регионов России и Калининградской области.

Задачи изучения дисциплины:

- изучение экогеохимии и её роли в охране окружающей природной среды; изучение геохимических процессов, происходящих во всех географических оболочках Земли (атмосфере, гидросфере, литосфере, педосфере, биосфере);
- изучение геохимии ландшафтов;
- изучение геохимии техногенеза (изучение эколого-геохимической оценки состояния городов, районов нефтедобычи и других промышленных объектов).

Результатами освоения дисциплины «Геохимия окружающей среды» должны быть следующие этапы формирования у обучающихся общепрофессиональных и профессиональных компетенций:

- владение базовыми знаниями фундаментальных разделов физики, химии и биологии в объеме, необходимом для освоения физических, химических и биологических основ в экологии и природопользовании; методами химического анализа, знаниями о современных динамических процессах в природе и техносфере, о состоянии геосфер Земли, экологии и эволюции биосферы, глобальных экологических проблемах, методами отбора и анализа проб воздуха, воды, почвы, грунтов, донных отложений, а также навыками идентификации и описания биологического разнообразия, его оценки современными методами количественной обработки информации,
- владение методами химического анализа состояния геосфер Земли
- владение знаниями в области теоретических основ геохимии и геофизики окружающей среды, основ природопользования, экономики природопользования, устойчивого развития,
- владение знаниями в области теоретических основ геохимии окружающей среды.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

теоретические основы геохимии; специфику геохимических исследований; основные закономерности миграции, концентрации и выноса химических

элементов в элементарных ландшафтах, по природным зонам в природных и техногенных ландшафтах; общие черты геохимии гумидных и семигумидных ландшафтов (влажные субтропики, широколиственные леса, таёжные леса, лесостепные ландшафты); основные термины и фундаментальные законы дисциплины; основы эколого-геохимического нормирования компонентов экосистем; геохимические последствия изменения климата Земли; характеристики биохимических циклов.

уметь: применять полученные знания геохимии для разработки геохимических способов оптимизации окружающей среды и условий жизни человека; составлять прогнозы и давать оценку содержания химических элементов в компонентах ландшафта; анализировать имеющийся геохимический материал в сочетании с информацией об экологических особенностях геосистем и на этой основе выявлять общие черты и направления развития природных и антропогенных геосистем; организовать сбор необходимой геохимической информации и грамотно её использовать для оценки экологического состояния изучаемого объекта; производить простейшие виды геохимических исследований, оценивать степень загрязнения геосистем и давать заключение о возможности использования объектов в различных целях в соответствии с ОСТ или ГОСТ, составлять отчёты (разделы отчётов) по теме или разделу (этапу, заданию).

владеть: общими приемами и методами геохимических исследований для изучения химического состава, свойств и степени антропогенного преобразования геосфер Земли, в том числе для прогноза динамики распространения загрязнений, скорости самоочищения и характеристики общих процессов антропогенных нагрузок на геосистемы с целью мониторинга и охраны окружающей среды; современными методами научных геохимических изысканий, методиками проведения гидрохимического анализа и полевых гидрометеорологических наблюдений, необходимых для проведения научных исследований в области экологии и природопользования, а также методами контроля за состоянием окружающей природной среды.

В результате прохождения лабораторных работ у студентов формируются умения по проведению химического анализа геосфер, главным образом, гидросферы, включая подземные и поверхностные воды, определению физических и химических свойств воды, сопоставлению полученных результатов с действующими нормативами качества поверхностных и подземных вод суши, применительно к разным нуждам водопользования, разработке программы геохимического мониторинга, осуществлению поиска и анализу технической информации и документации в области охраны окружающей среды.

Студенты приобретают навыки работы с широким перечнем химических реактивов, учатся правильно разводить растворы и работать с сухими сыпучими реактивами, лабораторным химическим оборудованием, специфическими

правилами техники безопасности работы с солями, кислотами и щелочами, а также навыки по технике выполнения химического анализа по актуальным методикам, используемым в аккредитованных лабораториях.

Лабораторные работы по дисциплине Геохимия окружающей среды проводятся в специализированной химической лаборатории, отвечающей соответствующим требованиям. Выполнение работ осуществляется в лабораторных халатах при строгом соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими веществами, аналитическими весами, бюретками, спектрофотометрами и другим лабораторным оборудованием.

Лабораторная работа № 1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ГИДРО-ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.

Цель работы: изучение общих и специальных требований при работе в гидрохимической лаборатории.

Основные требования техники безопасности при работе в гидрохимической лаборатории

Общие требования

1. В лаборатории обязательно должна быть аптечка.
2. В лаборатории не рекомендуется работать в контактных линзах.
3. При работе в гидрохимической лаборатории необходимо соблюдать максимальную осторожность. Неаккуратность, небрежность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами и свойствами веществ, с которыми ведется работа, могут привести к несчастному случаю.
4. Необходимо поддерживать чистоту и порядок, на рабочих столах не должно быть ничего лишнего.
5. Уходя из лаборатории, нельзя оставлять включенными нагревательные приборы, горящие горелки, открытые газовые краны.
6. Нельзя работать при плохой или неисправной вентиляции в лаборатории или в вытяжном шкафу. При перерыве в действии вентиляции все работы в вытяжных шкафах, связанные с выделением вредных веществ, газов и паров, следует немедленно прекращать.
7. Работа вытяжного шкафа должна проверяться ежегодно.
8. Необходимо следить за чистотой рук и мыть их каждый раз, когда на них попадает какое-либо вещество. Нельзя вытирать руки и посуду одним и тем же полотенцем, особенно при работе с вредными веществами.
9. При этикетировании химреактивов необходимо использовать «этикетки безопасности» с указанием степени вредности вещества в соответствии со справочниками, в которых дается описание веществ по степени вредности.
10. При работе с вредными веществами необходимо пользоваться спецодеждой.
11. При работе с концентрированными веществами обязательно составляется список людей, допущенных к производству анализов; эти списки хранятся пожизненно.
12. При работе со сточными водами обязательны прививки от полиомиелита, столбняка, гепатита, дифтерии.

Обращение со стеклом

1. Химическая посуда, в основном тонкостенная и хрупкая, требует бережного обращения, так как при небрежном отношении к посуде возможны различные травмы. Химическую посуду следует держать в руках осторожно, не сжимая сильно пальцами.
2. При мытье посуды ершами нужно быть осторожным, чтобы не пробить её дно или стенки.

3. В случае небольшого пореза стеклом следует удалить осколки стекла, смыть кровь вокруг раны ватным тампоном, смоченным раствором марганцовокислого калия (KMnO_4), смазать йодом и завязать бинтом.

4. При глубоких порезах после удаления стекла нужно крепко перевязать руку выше пореза жгутом, удалить кровь вокруг раны, наложить несколько слоев стерильной марли, затем толстый слой гигроскопической ваты и немедленно обратиться к врачу (в медпункт).

Обращение с реактивами

1. Химические реакции необходимо выполнять только с такими количествами и концентрациями веществ, в такой посуде, приборах и при таких условиях, какие указаны в соответствующих руководствах.

2. Беря вещество, следует внимательно читать этикетку и при малейшем сомнении выяснять у лаборанта квалификацию вещества.

3. Запрещается оставлять вещество в посуде без этикеток и подписей.

4. Совершенно недопустимо пробовать химические реактивы на вкус.

5. Наполнение пипеток растворами кислот, щелочей и других веществ выполняют только при помощи груши, или применяют специальные автоматические пипетки, или пипетки с шаром.

6. Вся работу с вредными и ядовитыми веществами необходимо проводить только под тягой (в вытяжном шкафу).

7. При разбавлении кислот необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот.

8. При попадании сильных кислот (азотная, соляная, серная) на кожу пораженное место следует обмыть сначала большим количеством воды, а затем 5%-м раствором двууглекислой соды (Na_2CO_3).

9. При работе с большими объемами концентрированных (дымящихся) кислот, щелочей, раствора аммиака (особенно!) и т. п. необходимо надевать резиновый фартук, специальные перчатки, очки или специальную маску, обеспечивающую защиту лица, респиратор (противогаз), либо обвязывать нос и рот марлевой повязкой, смоченной раствором соды. Чтобы свести к минимуму необходимость переливать перечисленные растворы из больших бутылок, рекомендуется приобретать их в малой (до 1 дм^3) расфасовке.

10. При растворении щелочи в воде происходит сильное разогревание раствора, поэтому щелочи следует растворять в фарфоровой посуде.

11. При ожоге щелочами пораженное место следует обмыть сначала большим количеством воды, а затем 2%-м раствором уксусной кислоты (CH_3COOH).

12. При попадании на кожу щелочного раствора йодистого калия (КJ) пораженное место промывают сначала водой, затем 2%-м раствором борной кислоты (H_3BO_3) и снова водой. Затем это место можно смазать пищевым жиром.

13. Если на кожу попал раствор азотнокислого серебра (AgNO_3), необходимо промыть пораженное место большим количеством хлористого натрия (NaCl).

Работа с нагревательными приборами

1. Все нагревательные приборы необходимо устанавливать на теплоизоляционной подставке.

2. Нельзя брать горячую посуду голыми руками, необходимо пользоваться щипцами, колбодержателями, жгутом из бумаги или полотенца.

3. Необходимо внимательно следить за работой нагревательных приборов и не оставлять их без присмотра. Провода не должны касаться нагреваемых частей электроприборов.

4. При ожогах первой степени (покраснении кожи) обожженное место следует подставить под струю холодной воды, или погрузить в раствор марганцовокислого калия, или наложить вату, смоченную марганцовокислым калием. Предпочтительнее воспользоваться любым противоожоговым средством.

5. При ожогах второй степени (появление пузырей) обожженное место нужно обработать марганцовокислым калием или 5%-м раствором танина. Однако предпочтительнее обратиться в медпункт.

6. При ожогах третьей степени (разрушении тканей) рану необходимо покрыть стерильной повязкой и немедленно обратиться к врачу (в медпункт).

Обращение с газовой сетью

1. Если при входе в лабораторию ощущается запах газа, следует немедленно сообщить об этом лаборанту, преподавателю. До выяснения и устранения причин появления газа лабораторию закрыть, ничего не зажигать и не включать электроосвещение или электрооборудование.

2. Во время работы не оставлять без наблюдения горящие газовые приборы, горелки и т. п.

3. При выходе из помещения газ необходимо перекрыть у каждой горелки и на центральном вводе в лабораторию.

Техника проведения лабораторного анализа воды. Основные положения.

Химическая посуда, используемая при гидрохимическом анализе.

Химическая посуда, обычно используемая при проведении гидрохимического анализа, показана на рис. 1-10.

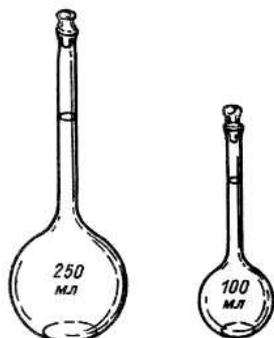


Рисунок 1 – Мерные колбы

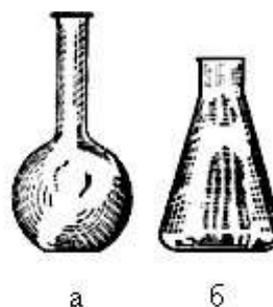


Рисунок 2 – Колбы (а – плоскодонная, б - коническая)

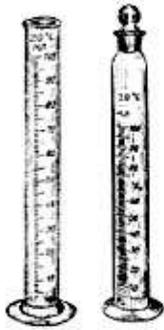


Рисунок 3 – Мерные цилиндры

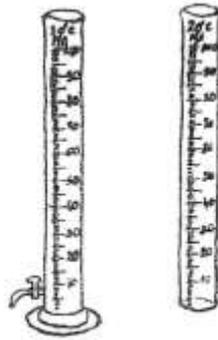


Рисунок 4 – Цилиндры Генера, Несслера



Рисунок 5 – Мерные стаканы

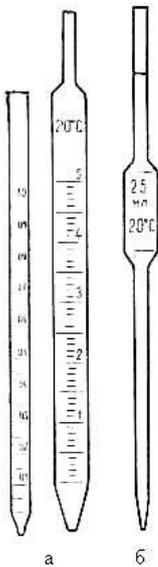


Рисунок 6 – Пипетки (а – градуированные, б - пипетка Мора)

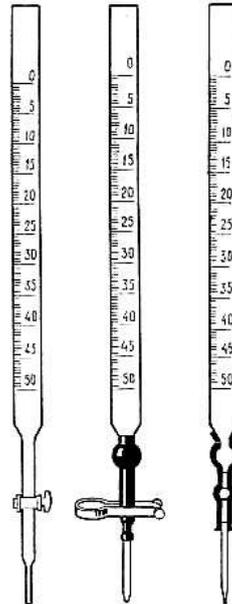


Рисунок 7 – Бюретки с различными затворами



Рисунок 8 – Тигельные щипцы

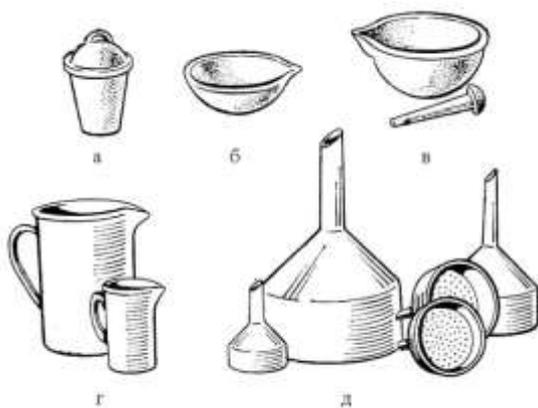


Рисунок 9 – Фарфоровая посуда (а – тигель, б – чашка для выпаривания, в - ступка с пестиком, г – кружки, д – воронки Бюхнера)



Рисунок 10 – Емкости для хранения реактивов (а – банки, б – кислородные склянки)

Мойка химической посуды

На стенках чистой посуды не должны задерживаться капли воды.

Химическую посуду сначала тщательно моют водопроводной водой (желательно теплой или горячей) с помощью ершей или фильтровальной бумаги, а затем одной из специальных смесей.

Наиболее простой способ – мытье горячим раствором любого стирального порошка.

Для обезжиривания посуды обычно пользуются хромовой смесью. Ее готовят на холоде растворением бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в небольшом количестве воды до получения насыщенного раствора. Затем осторожно добавляют равный объем концентрированной серной кислоты (H_2SO_4). Смесью должна иметь темно-оранжевый цвет. Хромовую смесь можно использовать повторно. Признаком непригодности смеси является переход цвета в темно-зеленый. Работать с хромовой смесью нужно с очень большой осторожностью. Нельзя набирать ее в пипетки ртом, следует пользоваться резиновой грушей или мыть пипетки в толстостенном цилиндре (Рисунок 11).

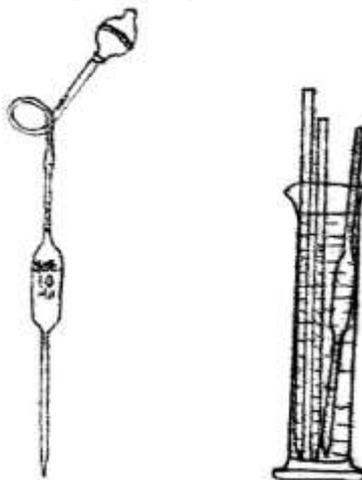


Рисунок 11 – Способы мытья пипеток хромовой смесью

Для мытья посуды можно применять также следующие смеси:

1. 5%-й водный раствор $KMnO_4$ с добавлением к нему во время использования нескольких миллилитров концентрированной серной кислоты;

2. Спиртовой раствор едкого калия (40-50 г кристаллической KOH растворяют в фарфоровом стакане в 500 см^3 воды; получаемая смесь при этом разогревается; после ее остывания добавляют 1 дм^3 спирта);

3. Раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной азотной кислоте (HNO_3). Для его приготовления 200 г $K_2Cr_2O_7$, растворяют в 1 дм^3 HNO_3 . Этот раствор по своим моющим свойствам превосходит хромовую смесь и различные органические растворители и их смеси (ацетон, спирт, бензин, скипидар, дихлорэтан, смесь спирта с эфиром и т.п.).

4. Бюретки удобно промывать смесью спирта и концентрированной азотной кислоты (плотностью $1,4\text{ г/см}^3$); в бюретку наливают 3 см^3 спирта, затем осторожно по стенке 4 см^3 азотной кислоты (HNO_3) и закрывают бюретку легким колпачком. Применяют также смесь концентрированной серной кислоты с

раствором перекиси водорода: наливают в бюретку 5-10 см³ H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³ и 1-2 см³ 30%-й H₂O₂.

Работать следует под тягой.

Посуду, вымытую любой из перечисленных смесей, тщательно прополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Для промывания химической посуды в процессе работы удобно пользоваться промывалками (Рисунок 12) или держать небольшую порцию дистиллированной воды в химическом стакане, который всегда должен находиться под рукой.

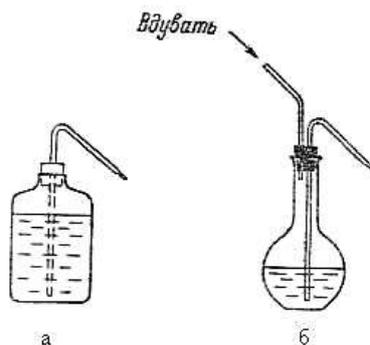


Рисунок 12 – Промывалки (а – пластмассовая, б – стеклянная)

Калибрование мерной посуды

Номинальная емкость посуды не всегда соответствует её истинной вместимости, поэтому мерную посуду (мерные колбы, пипетки, предназначенные для отбора точных титрованных растворов, бюретки) необходимо проверять, т.е. калибровать. При этом *истинную вместимость* рассчитывают по массе дистиллированной воды, *содержащейся в посуде* (если она предназначена для измерения находящихся в ней растворов, например, колба) или *вылитой из неё* (если посуда предназначена для отмеривания выливаемых растворов, например, бюретка, пипетка). За *стандартную температуру* калибрования принята температура 20 °С.

Перед калиброванием посуда должна быть тщательно вымыта и высушена, при этом, если калибруется посуда на «выливание» (бюретки, пипетки) подготавливается еще и дополнительная емкость (например, бюкс) для сливания воды. Посуду и дистиллированную воду выдерживают в весовой не менее 1 ч, чтобы они приняли температуру воздуха.

Вначале взвешивают сухую посуду: мерные колбы - на технических весах с точностью до 0,01 г, бюксы (с крышкой) для калибрования бюреток и пипеток - на аналитических - с точностью до 0,001 г. Затем наполняют калибруемую посуду водой точно до метки (до нижней части мениска). Посуду на «вливание» взвешивают с водой, а из посуды на «выливание» воду сливают в подготовленную для этой цели емкость (бюкс) и взвешивают с водой эту емкость. При этом после опорожнения пипетки выжидают 15 с и отнимают кончик пипетки от стенки бюкса; оставшееся в кончике пипетки небольшое количество жидкости нельзя ни выдувать, ни выжимать: оно не входит в объем пипетки.

Взвешивание повторяют трижды (при этом результаты должны быть сходящимися, т. е. различаться не более чем на 0,05 или на 0,005 г соответственно) и берут среднее арифметическое.

Точность взвешивания и допустимые отклонения приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Точность взвешивания и допустимые отклонения при калибровке посуды

Объем, см ³	Точность взвешивания	Допустимое отклонение, г
Менее 5	0,0001	0,0005
5-100	0,001	0,005
Более 100	0,01	0,05

Аналогичным образом (на технических весах с точностью до 0,01 см³) калибруют и *кислородные склянки* (специальные бутылочки вместимостью 100-150 см³ с хорошо пригнанными отшлифованными пробками с косым срезом, применяемые для хранения проб воды, отобранной для определения в ней растворенного кислорода), закрывая их при взвешивании пробками; после калибрования склянки обязательно нумеруют, результаты калибровки заносят в журнал, пробки привязывают к горлышку склянки. Пробки должны быть обязательно привязаны к горлышкам соответствующих склянок (их нельзя путать).

Вместимость склянки рассчитывают с помощью таблицы, приведенной в Приложении 1, по формуле:

$$V_{скл} = \frac{M_{скл}}{M} \times 1000, \quad \text{Формула 1}$$

где

$V_{скл}$ - вместимость склянки (см³);

$M_{скл}$ - масса воды (г) в склянке при температуре и атмосферном давлении в момент взвешивания;

M - масса 1 дм³ воды (г) при температуре и атмосферном давлении в момент взвешивания (Приложение 1);

1000 - объем (см³), занимаемый массой воды в 1 кг при температуре наибольшей плотности и нормальном атмосферном давлении.

Правила титрования и работа с бюретками

Титрованием называется медленное добавление определенного раствора в титруемую жидкость при энергичном перемешивании последней до обесцвечивания, изменения цвета или появления осадка в присутствии соответствующего индикатора. Изменение окраски раствора при титровании отслеживают обязательно на белом фоне, используя для этого белый лист бумаги.

До тех пор, пока титрование не окончено, нельзя убирать колбу или стакан с титруемым раствором из-под бюретки.

Если кажется, что титрование закончено (произошло соответствующее изменение окраски жидкости), снимают показание бюретки (объема слитого раствора), затем добавляют еще одну каплю раствора и вновь проверяют цвет титруемой жидкости. Если от добавления капли цвет не изменился, значит,

титрование закончено. При изменении цвета следует сделать новый отсчет по бюретке и добавить еще одну каплю. Так поступают до тех пор, пока цвет титруемой жидкости не перестанет изменяться.

Бюретка должна быть закреплена в штативе строго вертикально.

Перед наполнением бюретки раствором ее необходимо промыть дистиллированной водой, а затем этим раствором.

В кончике бюретки при ее заполнении не должно оставаться пузырька воздуха. Воздух можно легко удалить, если кончик бюретки поднять вверх и слегка приоткрыть зажим (когда бюретка заполнена раствором). После того, как воздух выйдет, и из кончика будет вытекать раствор, зажим закрывают.

Зажим в закрытом состоянии не должен пропускать раствор, т. е. при стоянии заполненной бюретки уровень жидкости в ней не должен меняться.

Если заполнение бюретки осуществлялось с помощью воронки, перед началом титрования и приведением жидкости к нулевой отметке *воронку необходимо убрать*, а кончик бюретки обтереть фильтровальной бумагой.

Кончик бюретки должен быть такого диаметра, чтобы объем одной капли раствора из него не превышал $0,02—0,03\text{ см}^3$.

Отсчет производят по нижней границе мениска жидкости в бюретке. При этом глаза наблюдателя должны находиться на одном уровне с мениском. Для удобства отсчета рекомендуется пользоваться полоской зачерненной бумаги, держа ее при отсчете на 1 мм ниже нижней границы мениска жидкости, или постоянным бумажным экранчиком, закрепляя его на тыльной стороне бюретки. Если на титрование пробы (в отдельных случаях!) затрачивается объем раствора больше, чем тот, на который рассчитана бюретка, поступают следующим образом. Спускают раствор *точно* до конечного деления бюретки, например, 25 см^3 , *оставляют колбу* с титруемым раствором, наполняют бюретку и дотитровывают пробу. В этом случае в графу «отсчет по бюретке» на бланке записывают $25+$ и далее второй (конечный отсчет). При обработке результатов эти два отсчета суммируются и из полученной суммы вычитают начальный отсчет.

Точность отсчета по бюреткам объемом $10—25\text{ см}^3$ составляет $0,01\text{ см}^3$.

Для перемешивания титруемого раствора целесообразно пользоваться магнитными мешалками. Магнит берут пинцетом, промывают дистиллированной водой и осторожно, чтобы не разбить колбу, опускают его на дно колбы.

При титровании вручную (без мешалки) колбу удобно держать правой рукой, непрерывно помешивая титруемую жидкость ровными круговыми движениями.левой рукой при этом управляют краном бюретки. Положение рук при титровании показано на рис. 13.

Допускается также положение рук при титровании, показанное на рис 14. При этом во время титрования колбу нужно держать левой рукой, а правой рукой управлять краном бюретки, давая стекать жидкости равномерно.

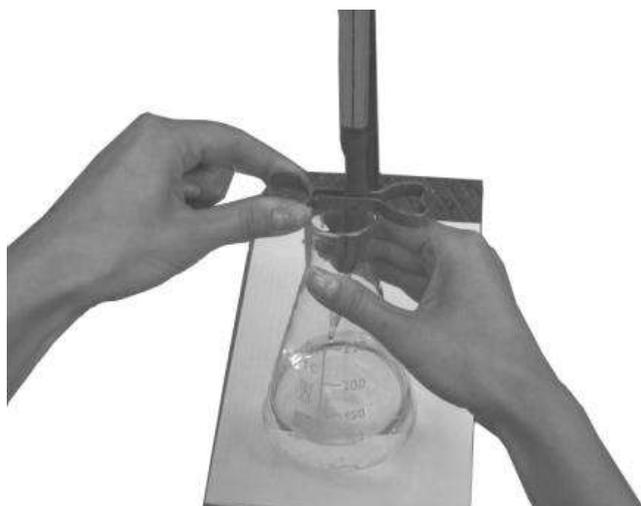


Рисунок 13 – Положение рук при титровании без магнитной мешалки

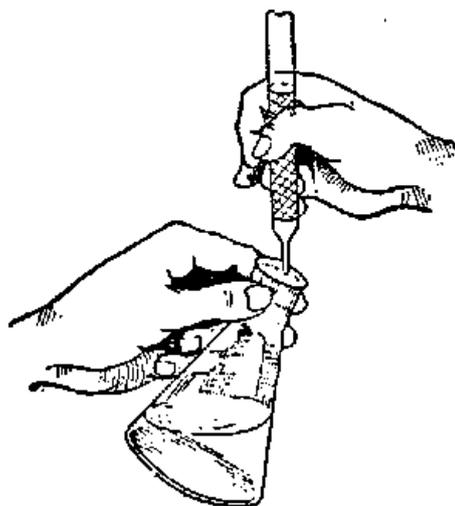


Рисунок 14 – Положение рук при титровании без магнитной мешалки

Для растворов перманганата калия, йода и нитрита серебра нельзя применять бюретки с резиновыми затворами

Для растворов щелочей не рекомендуется применять бюретки со стеклянными кранами.

Нельзя смазывать вазелином краны бюреток, применяемых, для растворов перманганата калия (в этом случае кран можно смазать концентрированной серной кислотой).

Работа с пипетками

Перед наполнением пипетки раствором ее необходимо тщательно ополоснуть этим раствором. *Погружать пипетку в большой объем точного раствора не рекомендуется.* Необходимо в хорошо вымытый раствором химический стаканчик набрать небольшой объем раствора и отмеривать его пипеткой из стаканчика.

Наполнять пипетку раствором следует так, чтобы *нижний край мениска коснулся соответствующей метки.* После этого каплю с кончика пипетки снимают фильтровальной бумагой.

Пипетка проградуирована полностью. В этом случае соответствующая метка (2, 5, 10 см³) расположена у *верхнего* конца пипетки. Если отбираемый объем раствора соответствует маркировке пипетки (2, 5, 10 см³ и др.), жидкость сливают из пипетки *полностью.*

Пипетка проградуирована не полностью - соответствующая метка (2, 5, 10 или 0 см³) находится у *нижнего* сужающегося конца. Чтобы такой пипеткой отмерить отбираемый объем раствора, соответствующий маркировке пипетки (2, 5, 10 см³), раствор необходимо слить *строго до нижней метки.*

Выдувать растворы из пипеток запрещается.

При сливе раствора из пипетки ее кончик должен соприкасаться с внутренней стенкой склянки, в которую сливается раствор. После опорожнения пипетки *выжидают 15 с* и только после этого отнимают кончик пипетки от стен-

ки склянки. Оставшееся в кончике пипетки небольшое количество жидкости *нельзя ни выдуть, ни выжжать*: оно не входит в объем пипетки.

Удерживать раствор в пипетке и регулировать его сливание необходимо с помощью *указательного* пальца (не большого!), *не зажимая пипетку в кулаке* (Рисунок 15).

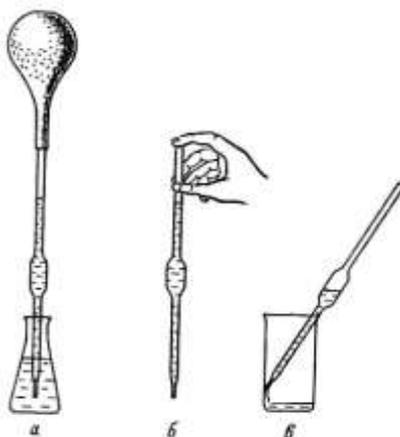


Рисунок 15 – Работа с пипеткой (а – набиравание раствора, б – удержание жидкости, в – выливание)

Если необходимо отмерить объем, точно соответствующий маркировке пипетки (2, 5, 10 см³ и др.), целесообразно пользоваться пипетками Мора (с единственным делением, указывающим объем данной пипетки).

Пипетка должна соответствовать отбираемому объему раствора. Нельзя, например, объем 10 см³ отбирать пипеткой на 5 см³ (5+5). Это увеличивает возможную ошибку при отборе и внесении в посуду раствора. Объемы 0,5 и 1,0 см³ отбирают пипеткой на 1,0 см³; 1,5 и 2,0 см³ – пипеткой на 2,0 см³; 3,0 и 5,0 см³ – пипеткой на 5,0 см³; объем от 5,01 до 10,0 см³ – пипеткой на 10,0 см³.

Работа с весами

Правила работы с конкретными типами весов оговариваются в их сертификатах (паспортах). Тем не менее, существует несколько правил, которые требуется выполнять в любых случаях.

Весы должны быть чистыми. Если при взвешивании чашки весов случайно окажутся загрязненными, надо *немедленно* вытереть их.

Для взвешивания нужно пользоваться какой-либо тарой (листочком фильтровальной бумаги). Никакие вещества *нельзя насыпать непосредственно на чашку весов*.

На аналитических весах *нельзя взвешивать в открытых сосудах* йод, раствор аммиака, концентрированные кислоты и все летучие вещества, которые могут в парообразном состоянии действовать на материал, из которого сделаны весы.

Очень аккуратно следует обращаться с разновесом. *Разновесы и гири можно брать только пинцетом*. После взвешивания разновес сразу же аккуратно укладывают в футляр и закрывают. *Оставлять разновесы на чашке весов недопустимо*.

Взвешиваемое вещество тоже *нельзя брать руками*, для этого пользуются чистыми шпателями.

Приготовление растворов

Приготовление раствора зависит от того, в какой концентрации его надо получить.

Процентная концентрация показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г *раствора*.

Титрованный, или стандартный раствор реактива – это раствор, имеющий точно известную концентрацию. Число граммов вещества, содержащееся в 1 дм³ (л) раствора, называют *титром*. Длительное хранение титрованных растворов *не допускается*.

Концентрацию вещества, выраженную в г/дм³ (г/л), мг/дм³ (мг/л) и т. п. называют *массовой концентрацией*.

Концентрацию титрованных растворов обычно выражают числом молей (*молярная концентрация*) или числом грамм-эквивалентов (*г·эquiv.*) вещества (*нормальная концентрация*) в 1 дм³ (л) раствора.

Молярную концентрацию в моль/м³ (*чаще - ммоль/дм³*) получают делением массы порции вещества (ионов, молекул, эквивалентов) в граммах на молярную массу вещества (в г/моль) и объем (в м³ или дм³). Например, если в 1 дм³ раствора HCl содержится 3,65 г кислоты, то, разделив это количество на *молярную массу* HCl (36,5 г/моль) и объем (1 дм³), получим молярную концентрацию кислоты, равную 0,1 ммоль/дм³. *Не рекомендуется* применять термин «молярность» вместо термина «молярная концентрация»; или, например, «соляная кислота 0,1 м», «0,1 молярная соляная кислота» вместо «концентрация HCl равна 0,1 ммоль/дм³».

Молярная масса вещества – масса 1 моля вещества, выраженная в кг/моль, или г/моль (она численно равна молекулярной массе вещества).

Молярная масса эквивалента (устаревшее название – «*эквивалентная масса*») - масса 1 моля эквивалента вещества, выраженная в кг/моль, или г/моль.

Моль эквивалента, или грамм-эквивалент (г·эquiv.) - количество вещества, масса которого в граммах численно равна его *эквиваленту*. В настоящее время термин «*миллимоль эквивалента (ммоль·эquiv)*» вытесняет термины «*миллиграмм-эквивалент*» («*мг·эquiv.*»), которые считаются устаревшими. Тем не менее, в аналитической практике до сих пор наиболее часто используют понятие «*мг·эquiv.*».

Эквивалент вещества – условное понятие, введенное для облегчения вычислений, в первую очередь, в аналитической химии. Оно позволяет наглядно соотносить пропорции веществ, вступающих в реакцию: при полном прохождении реакции взятое количество эквивалентов реагента взаимодействует с равным ему количеством эквивалентов определяемого вещества. Для получения величины эквивалента вещества его *молекулярную массу* умножают на *фактор эквивалентности*.

Фактор эквивалентности – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-

основной реакции или одному электрону – в окислительно-восстановительной реакции. Иными словами, *фактор эквивалентности* - это доля частицы, соответствующая единице ее валентности в данной реакции. Фактор эквивалентности может быть равен единице (в случае, например, одновалентного реагента) или меньше ее.

Нормальность (N) раствора показывает число молей эквивалента (число грамм-эквивалентов), содержащееся в 1 дм³ (л) раствора (нормальность раствора может быть выражена также в моль/дм³ или мг·экв./дм³). Для перехода от нормальности (мг·экв./дм³) к молярности (ммоль/дм³) ее следует разделить на фактор эквивалентности.

Нормальный раствор (N) - раствор, содержащий 1 моль эквивалента вещества в 1 дм³. Раствор, содержащий в 1 дм³ 0,1 моля эквивалента вещества, называют *децинормальным (0,1 N)*, 0,01 моля эквивалента – *сантинормальным (0,01 N)*, 0,05 моля эквивалента – *пяти-сантинормальным (0,05 N)*.

Точный раствор заданной нормальности (титрованный раствор) может быть приготовлен, если используемое вещество строго соответствует химической формуле (например, AgNO₃, K₂Cr₂O₇ и т.д.) и является химически чистым. В этом случае навеску вещества (необходимое количество сухого вещества, взвешенное на весах) отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Рассчитывают навеску по формуле 2:

$$a = VNЭ,$$

Формула 2

де а – навеска, г;

V – заданный объем приготавливаемого раствора, см³;

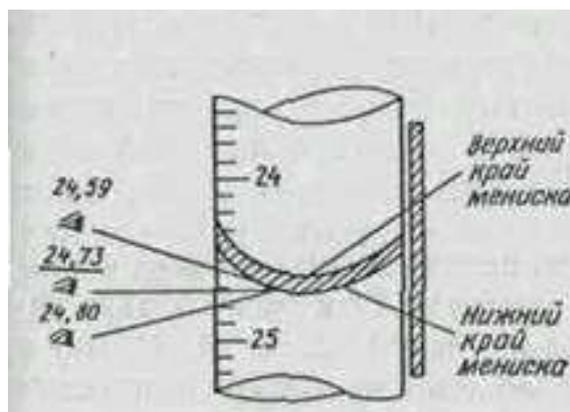
N – заданная нормальность раствора;

Э – грамм-эквивалент вещества.

Затем поступают следующим образом. Навеску вносят в откалиброванную мерную колбу, заполненную примерно наполовину дистиллированной водой (если при этом пользуются воронкой, то ее следует ополоснуть над колбой). Содержимое колбы тщательно перемешивают до полного растворения вещества и доводят уровень раствора до метки (по нижней части мениска - Рисунок 16). Если при растворении выделяется тепло, раствор охлаждают и только потом доводят его до метки (при вливании последних порций воды пользуются пипеткой).



а



б

Рисунок 16 – Уровень жидкости в мерной посуде – а, отсчеты по бюретке при различных положениях глаз (правильный результат подчеркнут) - б

Титрованные растворы удобно готовить из *фиксаналов*, которые представляют собой запаиваемую стеклянную ампулу, содержащую строго определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Их изготавливают в специальных лабораториях или на химических заводах. Обычно в ампулах содержится такое количество вещества, которое необходимо для приготовления 1 дм³ 0,1 или 0,01 N раствора.

Для приготовления титрованного раствора из фиксанала (рис. 17, 18) поступают следующим образом. В мерную колбу нужного объема вставляют воронку, снабженную специальным пробивным устройством (или обычную). Колбу примерно наполовину заполняют дистиллированной водой. Предварительно вымытую снаружи ампулу (фиксанал) через специальное углубление на ее дне осторожно разбивают над воронкой (так, чтобы не рассыпать или не разлить содержимое ампулы), пробивая, в верхней её части дополнительное отверстие.

Содержимое, ампулы аккуратно смывают дистиллированной водой в колбу, тщательно ополаскивая ампулу и воронку. Далее поступают так же, как и при приготовлении растворов из навесок. При стоянии титрованные растворы изменяют свой титр, их следует периодически проверять. Титр марганцовокислого калия, тиосульфата натрия целесообразно проверять не ранее, чем через 3-4 дня после приготовления, поскольку в первое время он быстро изменяется.



Рисунок 17 – Приготовление раствора из фиксаля (1 – колба, 2 – воронка, 3 – боек, 4 – ампула)



Рисунок 18 – Смыв водой остатков растворимого вещества из фиксаля (5 – молоточек, 6 – промывалка, 7 – метка)

Титрованные растворы, на которые действует свет (AgNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KJ , J_2 и др.), следует хранить в бутылках темного стекла, защищая их от действия света.

Титрованные растворы щелочей лучше хранить в бутылках, покрытых внутри парафином и снабженных хлоркальциевой трубкой с натровой известью или аскаритом (Рисунок 19). Натровая известь – смесь едкого натра NaOH и гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Аскарит — асбест, пропитанный расплавленным гидроксидом натрия. В лабораторной практике аскарит применяется для поглощения кислотных газов — углекислого газа, галогеноводородов, галогенов, воды, а также в количественном элементном анализе органических соединений.

Для покрытия стенок бутылки парафином несколько кусков его помещают в бутылку и осторожно нагревают её до $60\text{--}80^\circ\text{C}$ (в сушильном шкафу, над электроплиткой или газовой горелкой). Когда парафин расплавится, бутылку поворачивают, распределяя расплавленную массу тонким равномерным слоем по всей внутренней поверхности.

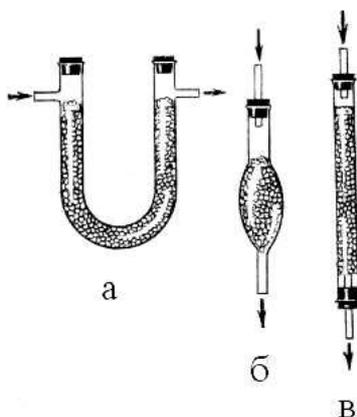


Рисунок 19 – Хлоркальциевые трубки (а – U-образная с отводами под пробку, б – прямая с одним шаром под пробку, в – соединительная)

Бутыли с титрованными растворами должны иметь четкую надпись с указанием вещества, нормальности, времени приготовления (иногда указывают поправку и дату проверки титра).

Для приготовления титрованных растворов применяют дистиллированную воду. При этом для приготовления тиосульфата натрия, щелочей применяют воду, не содержащую углекислого газа. Освободить дистиллированную воду от углекислого газа можно путем кипячения. Горячую воду переливают в сосуд, предназначенный для ее хранения, и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, чтобы избежать попадания углекислого газа из воздуха (хлоркальциевую трубку заполняют натронной известью и ватой).

В тех случаях, когда вещество не может быть получено в чистом виде, или когда оно отличается неустойчивостью (легко теряет кристаллизационную воду, вступает во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде, и т.д.), из него готовят раствор приблизительной концентрации (навеску при этом отвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г). Концентрацию такого раствора проверяют и выводят коэффициент поправки К, который выражает отношение фактической концентрации раствора к заданной.

Поправку к титру (коэффициент К) необходимо обязательно определять и в тех случаях, когда конец реакции при титровании обозначен не точно (например, «слабо-розовый», «переход лимонно-желтого цвета в оранжевый» и т. п.). В этих случаях поправка К устраняет также и неизбежную ошибку при определении конца реакции.

Поправку к титру раствора определяют минимум два раза – до двух подряд сходящихся (т. е. не различающимися между собой более, чем на 0,03-0,05 см³) результатов.

Раствор считается годным для анализа, если поправка к его нормальности не отличается от единицы более чем на $\pm 0,02$.

При подготовке к гидрохимическому анализу в большинстве случаев заранее готовят растворы большей концентрации (обычно 0,1 N): во-первых, они дольше хранятся, не меняя своей концентрации; во-вторых, при приготовлении более концентрированных растворов допускается меньшая относительная погрешность.

Непосредственно перед определением готовят менее концентрированные (рабочие) растворы, разбавляя основной раствор в 10 (до 0,01 N) или менее раз (до 0,02 N или 0,05 N). С такими менее концентрированными растворами легче работать, они больше соответствуют концентрации в природных водах определяемых веществ.

Фильтрование

В лабораторной практике часто приходится прибегать к фильтрованию. В гидрохимических лабораториях оно обычно осуществляется с помощью фильтровальной бумаги, которая вкладывается в воронку. При этом диаметр фильтра должен быть *больше* верхнего диаметра воронки (Таблица 2):

Таблица 2 – Соотношение верхнего диаметра воронки с диаметром фильтра

Верхний диаметр воронки, мм	35	45	55	70	80	100	150	200
Диаметр фильтра, мм	55	70	90	110	126	150	240	320

Бумажные фильтры могут быть обычные и беззольные. Масса золы фильтра обычно указывается на пачках (упаковках). Беззольными считаются фильтры с массой золы в пятом знаке после запятой (например, 0,00007 г). Масса золы в обычной фильтровальной бумаге на порядок выше (например, 0,0003 г).

Готовые фильтры различают, кроме того, по плотности фильтровальной бумаги. Ее указывают цветом бумажной ленты, которой оклеена упаковка фильтров. Приняты следующие обозначения:

1. розовая (или черная) лента - быстрофильтрующие (диаметр пор 10 нм);
2. белая лента - бумага средней проницаемости (диаметр пор 3 нм);
3. синяя лента – «баритовые», плотные фильтры, предназначенные для фильтрования мелкозернистых осадков (диаметр пор 2-2,5 нм);
4. желтая лента - обезжиренные фильтры.

Фильтры из бумаги могут быть простыми и складчатыми (плоеными). Преимуществом последних является более быстрое фильтрование вследствие большей, чем у простого фильтра, фильтрующей поверхности.

Простой фильтр (Рисунок 20) изготавливают складыванием фильтровального листка нужного размера вчетверо (иногда с целью экономии бумаги берут половинку фильтровального листка, складывают ее вдвое и раскрывающуюся сторону дважды подгибают узкой полоской, чтобы закрепить конус фильтра).

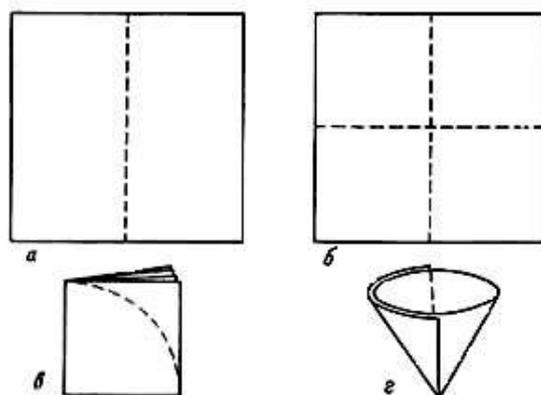


Рисунок 20 – Приготовление простого фильтра

Складчатый (плоеный) фильтр (Рисунок 21) изготавливают следующим образом. Листок фильтровальной бумаги нужного размера складыванием делят на 32 части. Затем по размеру такой дольки (1/32 фильтра) складывают гармошкой фильтр, разворачивают его и вкладывают в воронку. При этом складки фильтра не должны подходить вплотную к его центру, иначе бумага в центре может легко порваться.

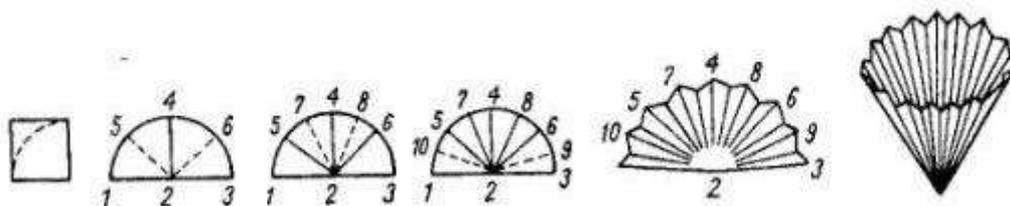


Рисунок 21 – Приготовление складчатого фильтра

При фильтровании фильтр укладывают в воронку так, чтобы его край не доходил до края воронки на 3-5 мм (Рисунок 22).

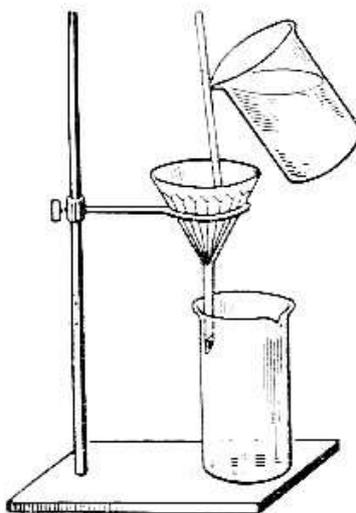


Рисунок 22 – Фильтрование

Для ускорения фильтрования следует удлинить трубку воронки, что можно сделать при помощи резиновой трубки. Чтобы трубка быстро наполнялась жидкостью, внутренний диаметр ее не должен превышать 8 мм. Наполнение трубки жидкостью облегчается, если трубка имеет петлю (Рисунок 23).

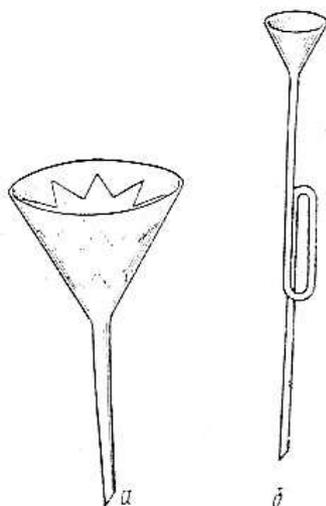


Рисунок 23 – Ускоренное фильтрование

Кроме того, для ускорения фильтрования в трубке воронки должна находиться жидкость. Для этого в воронку наливают чистый растворитель фильтруемой жидкости выше края фильтра, затем указательным пальцем захватывают фильтр, приподнимают его немного и быстро опускают. При этом в трубке воронки должен образовываться столб жидкости

Перед тем, как наливать фильтруемый раствор, фильтр слегка смачивают чистым растворителем таким образом, чтобы его струя попадала не в середину фильтра, а на его стенку, в ту его часть, где находится тройной слой бумаги.

Основная масса осадка не должна заполнять фильтр больше, чем на $1/3$ его высоты, только сравнительно тонкий слой осадка может подниматься по стенкам фильтра, но в любом случае он должен отстоять от верха фильтра не меньше, чем на 5 мм.

Объем и методы гидрохимического анализа

Объем гидрохимических исследований

Объем гидрохимических работ, количество, сроки, место и способы взятия проб зависят от целей гидрохимических исследований.

В геохимической практике в экологических целях обычно определяют:

1. физические свойства воды: температуру, прозрачность, цветность (или цвет), запах;
2. содержание основных газов: растворенного кислорода, углекислого газа, сероводорода, аммиака);
3. содержание главных ионов: гидрокарбонатов и карбонатов, сульфатов, хлоридов; кальция и магния (т. е. карбонатную жесткость); натрия и калия);
4. содержание биогенных веществ: соединений азота, фосфора, железа, (в некоторых случаях, кремния);
5. оценивают содержание органических веществ, определяя перманганатную окисляемость (нефильтрованной и фильтрованной воды), биохимическое потребление кислорода (БПК), в некоторых случаях, бихроматную окисляемость, или химическое потребление кислорода (ХПК).

Полученные результаты сравнивают с нормативными значениями показателей качества воды (ОСТ или ГОСТ).

Методы гидрохимических исследований

Для качественного и количественного определения химического состава природных вод используются обычно следующие методы анализа:

1. химические (гравиметрический, объемный или титриметрический),
2. электрохимические (потенциометрия, кондуктометрия, полярография),
3. оптические (фотометрия, спектрофотометрия; люминесцентный и спектральный анализ),
4. фотохимические,
5. хроматографические (жидкостные, колоночная хроматография, тонкослойная хроматография, газовая хроматография).

Методики гидрохимического анализа, при соблюдении необходимой точности, должны быть достаточно простыми, не требующими сложного и дорогостоящего оборудования, доступными для выполнения в полевых условиях и в

относительно небольших гидрохимических лабораториях рыбоводных хозяйств. В последние годы все чаще используют различную аналитическую аппаратуру, позволяющую оценить параметры среды непосредственно на водоеме. В практике гидрохимических исследований в экологических целях чаще всего пользуются объемным, электрохимическими (потенциометрия, кондуктометрия) и оптическими (фотометрия, спектрофотометрия, колориметрия с помощью парных цилиндров) методами.

Объемный метод (титрометрический) химического анализа состоит в измерении объема раствора реактива известной концентрации, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Он основан на способности определяемого вещества после добавления соответствующих реактивов полностью обесцвечиваться или изменять свою окраску в эквивалентной точке титрования. Умножив отсчет по бюретке в эквивалентной точке (в см³) на *нормальность применяемого при титровании раствора*, на коэффициент поправки *K*, на 1000 (для пересчета на литр) и разделив на объем пробы, получим результат в ммоль/дм³ (мг·эquiv/дм³). Если дополнительно умножить этот результат на *молярную массу эквивалента* в данной химической реакции (в мг/моль) или на *молярный объем эквивалента* (в дм³/ммоль), получим концентрацию определяемого вещества в мг/дм³ (мг/л) или мл/дм³ (мл/л). Другими словами, если в расчетную формулу подставить нормальность используемого раствора, результат получим в ммоль/дм³ (мг·эquiv./дм³), если вместо нормальности подставить количество мг (мл) определяемого вещества, эквивалентное 1 см³ используемого раствора, результат получим в мг/ дм³ (мл/л). Таким образом, расчетные формулы объемного метода в самом общем виде представлены ниже.

$$C = \frac{AKN \times 1000}{V}, \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (мг·эquiv./дм}^3\text{)}, \quad \text{Формула 3}$$

где

C – концентрация определяемого вещества;

A - количество см³ раствора, пошедшее на титрование пробы;

K - поправка к нормальности раствора, используемого для титрования пробы;

N – нормальность раствора (ммоль/дм³), используемого для титрования пробы;

V - объем пробы (см³), взятой для анализа (при делении на объем пробы *V* получают содержание определяемого вещества в 1 см³ пробы);

1000 - множитель для расчета содержания кислорода в *литре* воды (дм³).

$$C = \frac{AKT \times 1000}{V}, \text{ мг/дм}^3 \text{ (мл/дм}^3\text{)}, \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (мг·эquiv./дм}^3\text{)}, \quad \text{Формула 4}$$

где

T - количество мг или мл определяемого вещества, эквивалентное 1 см³ используемого раствора (остальные обозначения те же, что и в формуле 3).

Объемным методом определяют концентрацию газов, большинства минеральных веществ. Оценивают содержание органических веществ. Для определения содержания в воде кислорода, сероводорода, сульфатов, величины БПК пользуются *объемным йодометрическим* методом. *Объемный йодометрический* метод предусматривает предварительную замену (путем добавления необходимых реагентов) определяемого компонента эквивалентным количеством йода.

Колориметрический метод значительно более чувствителен, чем объемный. Его применяют для определения количества содержащихся в воде веществ, концентрация которых в воде ниже чувствительности объемного метода. К ним относятся, в частности, *биогенные вещества* (соединений азота, фосфора, кремния, железа), содержащиеся в незагрязненных природных водах в малых количествах. Количество *биогенных веществ* выражают в мг X /дм³ (мг X /л), мг·атом/дм³, где X – вид (элементарный или ионный), в котором определен данный компонент, например, мгP/дм³, мгN-NH₄⁺/дм³.

Содержание *растворенных газов* выражают в мг/дм³, мл/дм³, мг·атом/дм³, насыщенность воды кислородом (относительное содержание кислорода) – в %.

Концентрацию *минеральных веществ* оценивают по содержанию ионов (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), выражая ее в мг/дм³ или ммоль/дм³. Последнее дает, например, возможность, определив количество молей эквивалента (миллиграмм-эквивалентов), приходящихся на анионы HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ и катионы Ca²⁺ и Mg²⁺, рассчитать содержание в воде Na⁺ и K⁺ (так как вода электронейтральна).

Приводимая ниже табл. 3 позволяет пересчитать получаемые результаты в принятые формы выражения.

Таблица 3 – Молярные массы эквивалентов и множители для пересчета миллиграмм-ионов в миллиграмм-эквиваленты

Формула	Молярная масса эквивалента	Множитель для пересчета в мг·эquiv	Формула	Молярная масса эквивалента ж	Множитель для пересчета в мг·эquiv
K ¹⁺	39,100	0,02558	NO ₃ ¹⁻	62,008	0,01613
Na ¹⁺	22,997	0,04348	NO ₂ ¹⁻	46,008	0,02174
NH ₄ ¹⁺	18,040	0,05543	SO ₄ ²⁻	48,033	0,02082
Ca ²⁺	20,040	0,04990	HCO ₃ ¹⁻	61,018	0,01639
Mg ²⁺	12,160	0,08224	CO ₃ ²⁻	30,005	0,03333
Fe ²⁺	27,925	0,03581	PO ₄ ³⁻	31,658	0,03159
Fe ³⁺	18,617	0,05371	HPO ₄ ²⁻	47,994	0,02084
Cl ¹⁻	35,457	0,02820	H ₂ PO ₄ ¹⁻	96,996	0,01031
J ¹⁻	126,910	0,00788	HSiO ₃ ¹⁻	77,098	0,01298
			SiO ₃ ²⁻	38,045	0,02630

В процессе выполнения анализа записи ведут обязательно на специальных бланках (Приложение 2).

Материалы и оборудование. Комплект лабораторной посуды: мерные колбы различной вместимости, колбы для титрования – конические плоскодонные, пипетки, цилиндры, стаканы, бюретка, закрепленная на штативе, весы, емкости с реактивами, шпатели, дистиллированная вода, фильтры, стеклянные воронки.

Порядок выполнения работы

Внимательно изучают характер работы в гидрохимической лаборатории. Особое внимание при этом уделяют правилам техники безопасности, работе с бюретками и пипетками, с весами, правилам фильтрования, таким понятиям, как молярная масса эквивалента, нормальность раствора и т. п. Знакомятся с объемом и методами гидрохимического анализа. Составляют *конспект*, который содержит основные правила работы с бюретками и пипетками, титрования, фильтрования, формулы (в общем виде) для расчета результатов титрования, для получения массовой или молярной концентрации определяемого вещества. Находят ответы на вопросы для самопроверки. Под руководством преподавателя выполняют последовательно предлагаемые задания, согласно содержанию лабораторной работы.

Форма предоставления отчётных материалов. По результатам проделанной работы составить конспект, сделать выводы, уметь отвечать на вопросы преподавателя, положительный результат тестирования. На усмотрение преподавателя допустимо устное собеседование или письменная контрольная работа.

Вопросы для самопроверки

1. Какие требования техники безопасности нужно выполнять в химической лаборатории при работе со стеклом?
2. Какие требования техники безопасности следует выполнять при работе с газовыми и электронагревательными приборами?
3. Каковы основные правила обращения с химическими реактивами?
4. Каковы основные правила титрования?
5. Каковы основные правила работы с бюретками и пипетками в химической лаборатории?
6. Что такое *молярная масса вещества*? Как ее рассчитать?
7. Что такое *молярная масса эквивалента*, как она соотносится с понятиями «грамм-эквивалент», «мг·эquiv.», «эквивалентный вес»? Как соотносятся между собой ммоль/дм^3 и мг экв./л ?
8. Что такое *титрованный раствор*?
9. Что такое нормальный, децинормальный, санинормальный, пятисантинормальный растворы?
10. В каких случаях готовят раствор приблизительной концентрации?
11. В каких случаях и почему определяют поправку (коэффициент K) к титру раствора?
12. Чем отличается плоскодонная колба от конической? В каких случаях используют ту или другую?
13. Что такое посуда на «вливание» и «выливание»? Приведите примеры.
14. Как приготовить складчатый фильтр?

15. Как ускорить процесс фильтрования?
16. В каких единицах выражают результаты химического анализа воды?
17. На чем основан объемный, в т. ч., йодометрический методы?
18. В чем сущность колориметрического метода?

Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Цель работы – получить навык определения физических свойств воды в лабораторных условиях.

Измерение температуры в лаборатории

Температура воздуха (или воды в стакане) *в лаборатории* – измеряется с точностью до десятых долей градуса обычным лабораторным термометром. Она нужна, чтобы знать, в каких температурных условиях производится гидрохимический анализ. При достаточном выдерживании проб в лаборатории температура исследуемой воды соответствует температуре воздуха этой лаборатории. В отличие от температуры воды в лаборатории, *температура воды in situ* («*инситу*» - лат. – «*в месте нахождения*») – это температура воды, которую обязательно измеряют *в месте и в момент* отбора проб воды для химического анализа.

Определение прозрачности воды

Приборы и посуда

1. Цилиндр Генера (по числу проб).
2. Образец стандартного шрифта.

Общие сведения

Прозрачность воды – свойство воды пропускать световые лучи. Зависит от содержания в ней различных окрашенных взвешенных минеральных и органических веществ.

Прозрачность, или светопропускание, воды обусловлена ее цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных и минеральных веществ. Прозрачность воды часто определяют наряду с мутностью, особенно в тех случаях, когда вода имеет незначительные окраску и мутность.

Прозрачность – технологический показатель качества воды, позволяющий просто и оперативно контролировать содержание в ней взвешенных веществ и коллоидных примесей. Мерой прозрачности служит высота водяного столба, через который еще можно наблюдать контрольный предмет.

Существует несколько способов определения прозрачности воды в лабораторных условиях.

1. «Прозрачность по кресту» определяют с помощью белой пластинки, на которую нанесены две перекрещивающиеся черные линии толщиной 1 мм и четыре черных круга диаметром 1 мм. Этот метод применяют для контроля над работой очистных сооружений. Определяют в бесцветном цилиндре высотой 350 см, на дне которого находится фарфоровая пластинка с рисунком креста.

Нижняя часть цилиндра должна быть ярко освещена. Находят предельную высоту столба воды, через который просматривается рисунок. Питьевая вода должна иметь величину прозрачности по кресту не менее 300 см. Установка для определения прозрачности воды по кресту представлена на рис. 24.

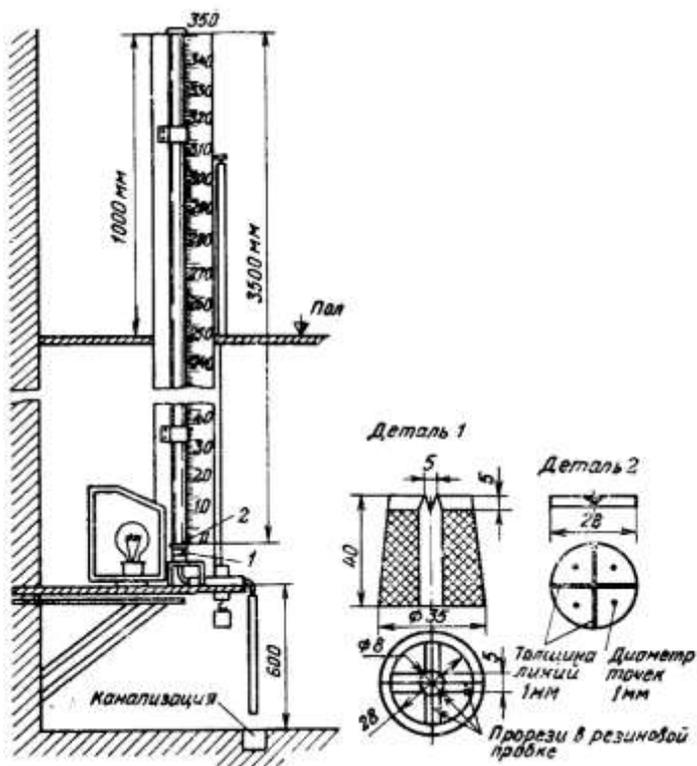


Рисунок 24 – Установка для определения прозрачности воды по кресту

2. В экологических исследованиях наиболее часто используют «прозрачность по шрифту (по Снеллену)», равную высоте столба воды, через который еще читается стандартный типографский шрифт с высотой букв 3,5 мм (Рисунок 25).

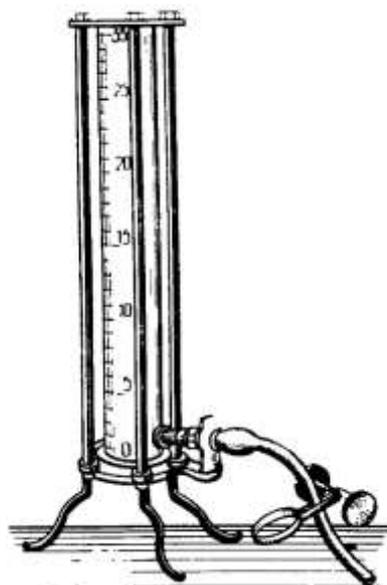


Рисунок 25 – Прибор Снеллена для определения прозрачности воды

Классификация воды по прозрачности приведена в таблице 4.

Между прозрачностью по кресту, прозрачностью по шрифту и содержанием взвешенных веществ существует взаимосвязь, которая приведена в таблице 5.

Таблица 4 – Оценка прозрачности воды

Оценка прозрачности	Прозрачность по шрифту, см	Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³
Прозрачная	Более 30	Менее 3÷4
Слабо мутная	25÷30	Менее 5÷6
Средне мутная	20÷25	6÷10
Мутная	10÷20	10÷30
Очень мутная	Менее 10	Более 30

Таблица 5 – Перевод прозрачности, определенной различными методами, из одной в другую и оценка содержания взвешенных веществ

Прозрачность, см		Взвешенные вещества, мг/дм ³	Прозрачность, см		Взвешенные вещества, мг/дм ³
по шрифту	по кресту		по шрифту	по кресту	
0.5	5	160÷300	16	160	9÷14
2	20	40÷120	17	170	8÷12
3	30	30÷90	18	180	7÷10
5	50	16÷75	19	190	6÷9
6	60	14÷52	21	210	5÷8
8	80	11÷40	23	230	4÷6
9.5	95	10÷33	25	250	3÷6
11	110	10÷27	26	260	3÷6
12.5	125	10÷20	28	280	3÷6
14	140	10÷17	30	300	3÷6

Однако содержание взвешенных веществ по величине прозрачности можно оценить довольно приблизительно, поскольку последняя зависит также от цвета растворенных в воде веществ.

Принцип определения

В лаборатории *прозрачность воды* определяют с помощью стандартного шрифта с высотой букв 3,5 мм и стеклянного цилиндра. Определяют высоту столба жидкости, через который еще читается стандартный типографский шрифт.

Ход определения

1. Исследование проводится в хорошо освещенном месте (помещении), но не под прямыми лучами, а на расстоянии 1 м от окна.
2. Испытуемую воду взбалтывают, наливают в цилиндр и ставят на листок со стандартным шрифтом.
3. Цилиндр устанавливается на шрифт и наполняется тщательно перемешанной пробой изучаемой воды до такой высоты, чтобы буквы, рассматривае-

мые сверху, стали плохо различимыми, то есть высота воды в цилиндре должна быть такой, чтобы буквы стандартного шрифта читались с трудом.

4. Прозрачность по шрифту выражается в сантиметрах водяного столба и определяется с точностью до 0,5 см.

5. Определение повторяют несколько раз и записывают среднюю высоту столба жидкости (в см), которая и будет характеризовать величину прозрачности. За результат принимается среднее значение трех параллельных измерений.

6. Сделать выводы по полученным результатам определения прозрачности образца воды.

Определение мутности воды

Реактивы и растворы

1. *Основная стандартная суспензия каолина.* Каолин просеивают через шелковое сито. 25-30 г каолина хорошо взбалтывают с 3-4 дм³ дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч. Через 24 ч. сифоном, не взмучивая осадка, отбирают среднюю неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают, оставляют на 24 ч. и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Так повторяют до тех пор, пока не накопится достаточное количество суспензии с неосаждающейся мутью в течение 3 суток. Затем удаляют жидкость над осадком, как содержащую слишком мелкие частицы. К полученному осадку добавляют 100 см³ дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию. Проверяют концентрацию суспензии. Для этого 5 см³ суспензии помещают в тигель, высушивают при $t=105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание каолина на 1 дм³ суспензии. Основную стандартную суспензию стабилизируют пирофосфатом натрия или калия (200 мг на 1 дм³) и консервируют насыщенным раствором хлорной ртути (1 см³ на 1 дм³), формалином (10 см³ на 1 дм³) или хлороформом (1 см³ на 1 дм³). Основная суспензия хранится 6 месяцев. Она должна содержать около 4 г/дм³ каолина.

2. *Рабочая стандартная суспензия каолина.* Основную стандартную суспензию взбалтывают и готовят из нее рабочую суспензию, содержащую 100 мг/дм³ каолина. Суспензия хранится не более суток.

3. *Основная стандартная суспензия формазина,* содержащая 0,4 ЕМ (единица мутности) в 1 см³ раствора. Основную стандартную суспензию готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. *Рекомендуется использовать в работе только готовые суспензии формазина различных производителей для предотвращения риска для здоровья.*

При отсутствии ГСО 0,5 г гидразинсульфата растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 50 см³ (раствор А). *Осторожно! Сульфат гидразина ядовит и канцерогенен.* 2,5 г гексаметилентетрамина разбавляют в мерной колбе на 500 см³ в 25 см³ дистиллированной воды (раствор Б). 25 см³ раствора А приливают в колбу на 500 см³ к раствору Б и выдерживают 24 ± 2 ч. при $t=25\pm 5^{\circ}\text{C}$, после чего доводят объем до метки дистиллированной водой. Приготовленная суспензия не требует консервирования и стабилизации, может храниться 2 месяца в темноте.

4. Рабочая стандартная суспензия формазина, содержащая 0,04 ЕМ в 1 см³ раствора. 50 см³ перемешанной основной стандартной суспензии формазина помещают в мерную колбу на 500 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор хранится 2 недели.

5. Калия или натрия пиррофосфат ($K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ или $Na_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$).

6. Гидразинсульфат $(NH_2)_2H_4SO_4$.

7. Гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$.

8. Формалин, хлороформ, ртуть хлорная.

Приборы и посуда

1. Колбы на 250-300 см³,

2. Мерные цилиндры на 50 (при работе с ФЭК) или 100 см³ (при визуальном колориметрировании в цилиндрах),

3. Пипетки:

на 1 см³ - 2 – 3 шт.;

на 2 см³ - 2 – 3 шт.;

на 5 см³ - 2 – 3 шт.;

на 10 см³ - 2 – 3 шт.

3. Ступка фарфоровая.

4. Сито шелковое, диаметр отверстий 0,1 мм.

5. Фильтр мембранный № 4.

6. Сифон.

7. Шкаф сушильный.

8. Центрифуга.

9. Тигли.

10. Весы лабораторные.

11. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (ФЭК).

Общие сведения и принцип определения

Мутность воды можно оценить визуально одновременно с лабораторным определением прозрачности. При этом воду характеризуют следующими терминами: прозрачная, опалесцирует, *слабая муть*, *мутная*. Однако, безусловно, предпочтительнее количественное определение мутности. Его осуществляют не позднее, чем через 24 часа после отбора пробы.

Проба может быть законсервирована добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды.

Мутность воды определяют *фотометрически* путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями каолина или формазина.

Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

Градуировочные растворы готовят из бидистиллированной воды.

Если цветность исследуемой пробы ниже 10° (по хром-кобальтовой шкале), то в качестве холостой пробы используют бидистиллированную воду. Если цветность исследуемой пробы выше 10°, то фоном служит исследуемая проба,

из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием или фильтрованием.

Колориметрирование

Колориметрируют (см. лабораторную работу № 13) на спектрофотометре или ФЭК при длине волны $\lambda = 520$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

Вычисление результатов

Результаты снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ – единицы мутности на дм³ (при использовании основной стандартной суспензии формазина).

Переход от мг/дм³ к ЕМ/дм³ осуществляют исходя из соотношения: 1,5 мг/дм³ каолина соответствуют 2,6 ЕМ/дм³ формазина или 1 ЕМ/дм³ соответствует 0,58 мг/дм³.

Окончательные результаты определения выражают в мг/дм³ по каолину.

Результаты округляют до 0,001 мг/дм³.

Определение цветности воды

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор (раствор № 1).* Основной раствор для хром-кобальтовой шкалы цветности готовят следующим образом: 0,0875 г двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$, 2,0 г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) и 1 см³ серной кислоты (плотностью 1,84 г/см³) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор соответствует цветности 500°. Срок хранения основного раствора — не более 3 мес.

2. *Разбавленный раствор серной кислоты (раствор № 2).* Раствор серной кислоты готовят в следующей последовательности: в мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой, осторожно добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора — не более года

3. Государственный (межгосударственный) стандартный образец (ГСО) цветности водных растворов с номинальным значением 500° цветности по хром-кобальтовой шкале и относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Приборы и посуда

1. Колбы на 250-300 см³,

2. Мерные цилиндры на 50 (при работе с ФЭК) или 100 см³ (при визуальном колориметрировании в цилиндрах),

3. Пипетки:

на 1 см³ - 2 – 3 шт.;

на 2 см³ - 2 – 3 шт.;

на 5 см³ - 2 – 3 шт.;

на 10 см³ - 2 – 3 шт.

4. Центрифуга, фильтры.

6. Весы лабораторные.

7. Воронки лабораторные.

8. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (ФЭК).

Общие сведения и принцип определения

Цветность воды – показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием в ней окрашенных органических соединений. Цветность воды можно характеризовать количественно.

Цветность воды - это характеристика, количественно описывающая природную и питьевую воду, имеющую незначительную естественную окраску.

Выражается в градусах хром-кобальтовой или платино-кобальтовой шкалы.

Принцип определения цветности основан на сравнении окраски воды с окраской стандартной шкалы, имитирующей цвет природных вод.

Ход определения

Визуальное определение цветности

1. Готовят шкалу цветности в цилиндрах, согласно табл. 6.

Таблица 6 – Стандартная шкала для определения цветности воды

Количество раствора № 1, см ³												
0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
Количество раствора № 2, см ³												
100	99	98	97	96	95	94	93	92	90	88	86	84
Цветность воды (град), которой соответствует окраска жидкости в цилиндре												
0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80

Шкалу следует хранить в темном месте, цилиндры необходимо закрывать пробками. Данной шкалой можно пользоваться в течение 2-3 мес.

2. При использовании ГСО цветности растворы хром-кобальтовой шкалы цветности готовят в следующей последовательности: в мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят ГСО цветности водных растворов в количестве, приведенном в таблице 7, и доводят до метки раствором серной кислоты (раствор 2).

Растворы шкалы цветности хранят в закрытой емкости в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С. Срок хранения растворов – не более 3 мес.

Таблица 7 – Стандартная шкала для определения цветности воды при использовании ГСО

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

Рассчитывают действительные значения цветности водных растворов в соответствии с инструкцией по применению ГСО с учетом его аттестованного значения.

3. Фильтруют пробу.

4. 100 см³ пробы отмеривают в цилиндр и сравнивают со шкалой цветности, производят просмотр сверху на белом фоне. Проводят сравнение цветности путем визуального осмотра цилиндров при рассеянном дневном или электрическом свете, имитирующем дневной свет. Цветность анализируемой пробы воды устанавливают по раствору шкалы цветности водных растворов, наиболее близкому по интенсивности окраски.

В том случае, когда вода имеет цветность более 80° и шкалы не хватает, предварительно разбавляют исследуемую воду дистиллированной водой в 2, 4, 5 или 10 раз. При вычислении результатов табличное значение градусов соответственно увеличивается в 2, 4, 5 или 10 раз.

Определение цветности с помощью спектрофотометра или ФЭК

1. Строится градуировочный график по *шкале цветности* (табл. 6 или табл. 7). Полученные значения оптической плотности и соответствующие им градусы цветности наносят на график. Ось ОХ – градусы цветности, ось ОУ – оптическая плотность.

2. Проводят колориметрирование пробы в синей части спектра при длине волны 380 нм (для хром-кобальтовой шкалы).

Если цветность исследуемой воды ниже 10° по хром-кобальтовой шкале, то холостой пробой служит бидистиллированная вода. Если выше 10°, то холостая проба – исследуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием (5 мин. при 3000 мин⁻¹) или фильтрованием. Если цветность анализируемой воды составляет более 70 градусов цветности, исходную пробу воды разбавляют дистиллированной водой.

Вычисление результатов

Результаты снимают с градуировочного графика и выражают в градусах шкалы.

Определение запаха воды

Приборы и посуда

1. Колбы плоскодонные с притертыми пробками на 250 см³ (по числу проб);

2. Стекло часовое;

3. Водяная баня.

4. Электроплитка.

5. Термометр для воды.

Принцип определения

Характер запаха воды определяют органолептически, то есть ощущением воспринимаемого запаха.

Естественные запахи, могут быть классифицированы как: ароматический; болотный; гнилостный; древесный; землистый; плесневый; рыбный; сероводородный; травянистый; неопределенный.

Искусственные запахи называют по вызывающим их веществам, например, фенольный, бензинный, нафталиновый и т. п. Оценку интенсивности запаха проводят по пятибалльной шкале.

Определяют запах воды дважды: при температуре 20 °С и 60 °С.

Ход определения

Определение запаха при 20 °С

1. Отмеривают в колбу с притертой пробкой 100 см³ пробы.
2. Закрывают колбу пробкой, содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями.
3. Открывают колбу и определяют характер и интенсивность запаха, втягивая носом воздух из колбы.

Определение запаха при 60 °С

1. Отмеривают в колбу с притертой пробкой 100 см³ пробы.
2. Закрывают горлышко колбы с пробой часовым стеклом.
2. Ставят на водяную баню и подогревают до 50-60 °С.
3. Перемешивают содержимое колбы несколько раз вращательными движениями.
4. Сдвигают стекло в сторону и быстро определяют характер и интенсивность запаха.

Вычисление результатов

Интенсивность запаха воды оценивают по пятибалльной системе, согласно табл. 8.

Таблица 8 – Оценка запаха воды

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается	2
Заметная	Запах легко замечается	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание	4
Очень сильная	Запах сильный, делает воду непригодной к употреблению	5

Порядок выполнения работы

Изучают принцип определения физических свойств воды в лабораторных условиях. Определяют некоторые физические свойства воды (по заданию преподавателя).

Форма предоставления отчётных материалов. Результаты анализа, оформленные в тетради, устное собеседование, тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. Когда следует измерять температуру воды при проведении гидрохимического анализа?
2. В чем состоит принцип определения прозрачности воды в лабораторных условиях?
3. Какими терминами можно характеризовать мутность воды? Как ее определяют?
4. Каков принцип определения цветности воды в лаборатории?

5. Как классифицируются естественные и искусственные запахи?

Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ КИСЛОРОДА ОБЪЕМНЫМ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ПО МЕТОДУ ВИНКЛЕРА)

Цель работы – приобрести навык определения растворенного в воде кислорода объемным йодометрическим методом (по методу Винклера).

Реактивы и растворы

1. Щелочной раствор йодистого калия (NaOH + KJ).

Смешивают в равных объемах 32%-й раствор NaOH и 10%-й раствор KJ (вместо раствора NaOH можно взять 32%-й раствор KOH, но в 1,5 раза большем количестве, чем раствора NaOH, раствор хранится в темноте).

2. Раствор серной кислоты H_2SO_4 25%-й (или раствор H_2SO_4 1:1 по объему или концентрированная HCl, не содержащая свободного хлора).

3. Раствор хлористого марганца $MnCl_2$ 32%-й.

4. Раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) 0,01 N.

Раствор готовят заранее. Желательно готовить из фиксанала. При отсутствии фиксанала раствор тиосульфата натрия готовят следующим образом: 2,48 г соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в мерной колбе на 1 дм³ в прокипяченной дистиллированной воде. Для лучшей сохранности в раствор прибавляют 10 см³ амилового спирта или 2 см³ ксилола или хлороформа. Раствор хранят в темной склянке. Перед употреблением определяют поправку к титру.

5. Раствор крахмала 0,1%-й (свежеприготовленный).

6. Раствор йодноватокислого калия (KJO_3) 0,01 N (точно!). Готовят из фиксанала.

7. Йодистый калий (KJ) сухой кристаллический (кристаллы не должны иметь желтую окраску).

8. Вода дистиллированная.

Раствор хлористого марганца $MnCl_2$ 32% и щелочной раствор йодистого калия принято называть реактивами Винклера.

Приборы и посуда

1. Кислородные склянки с косо срезанной притертой пробкой, калиброванные взвешиванием с точностью до 0,01 г. Косой срез на пробке необходим, чтобы при закрывании склянки под пробкой не осталось пузырька воздуха.

2. Пипетки:

на 1 см³ – 3 шт. (две для введения реактивов Винклера при фиксации, одна – для введения крахмала при титровании – удобно использовать медицинский одноразовый шприц на 1-2 см³;

на 2 см³ – 1 шт. (для добавления раствора кислоты);

на 10 см³ – 1 шт. (для введения раствора KJO_3 при определении поправки к титру раствора $Na_2S_2O_3$);

на 50 см³ – 1 шт. (если титруют не весь объем кислородной склянки).

3. Бюретка для титрования вместимостью 25 см³ с хорошо оттянутым кончиком и с ценой деления 0,1 см³.

4. Воронка (для вливания раствора в бюретку).

5. Колбы для титрования пробы вместимостью 250—300 см³ — по числу проб плюс одна (для определения поправки к титру раствора тиосульфата натрия).

6. Мерные стаканы.

7. Магнитные мешалки.

Принцип определения

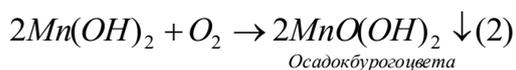
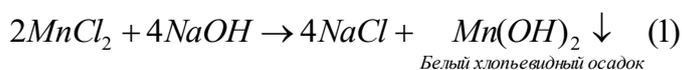
Содержание в воде кислорода определяют *объемным йодометрическим методом по методу Винклера*. Этот метод применяют для исследования воды, концентрация кислорода в которой не менее 0,05 мг/дм³ и которая не содержит большого количества окисляющих и восстанавливающих веществ.

Чтобы сохранить в отобранной пробе воды растворенный в ней кислород в неизменном количестве, его *фиксируют*, т. е. переводят в связанное состояние. Для этого сразу после отбора пробы в нее добавляют реактивы (их принято называть *реактивами Винклера*): (NaOH + KJ) и MnCl₂ (или MnSO₄).

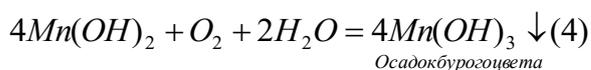
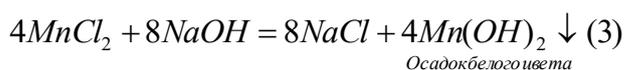
При этом, прежде всего происходит реакция между самими реактивами, в результате чего образуется гидроксид марганца – Mn(OH)₂, оседающий в виде белого хлопьевидного осадка.

Mn(OH)₂ в щелочной среде вступает в реакцию с растворенным кислородом, связывая его в составе гидрата закиси марганца – MnO(OH)₂, оседающего в виде бурого осадка. *Интенсивность бурой окраски прямо пропорциональна концентрации растворенного кислорода*.

Процесс связывания кислорода можно показать следующими химическими уравнениями:

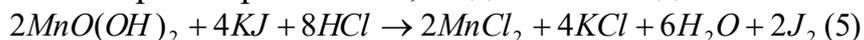


или



Количество добавляемых реактивов Винклера – избыточное, поэтому реакции 1 и 2 будут продолжаться до тех пор, пока в воде не израсходуется весь кислород. Следовательно, образовавшееся количество MnO(OH)₂ оказывается эквивалентным содержанию в пробе кислорода. По окончании реакции в воде останется какое-то количество реактивов Винклера. Именно поэтому в кислородной склянке под пробкой после отбора пробы не должно быть пузырька воздуха – содержащийся в воздухе кислород будет связан оставшимися реактивами. *При обнаружении пузырька воздуха пробу отбирают заново*.

Гидрат закиси марганца растворяют соляной или серной кислотой. При этом из раствора йодистого калия, добавленного в пробу при фиксации кислорода вместе с раствором NaOH, выделяется йод:

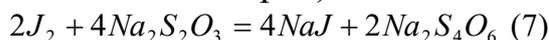


или по второй схеме:

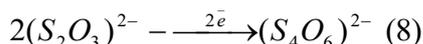


Поскольку количество КJ было избыточным, реакция (5 или 6) будет продолжаться до тех пор, пока не израсходуется весь гидрат закиси марганца. Следовательно, выделившееся количество йода будет эквивалентно количеству восстановленного марганца, т. е. содержанию в воде кислорода.

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия (серноватистокислого натрия):



Так как в последнем уравнении реакции



то 1 дм³ 4 N раствора Na₂S₂O₃ соответствует в данном методе 32 г кислорода, следовательно, 1 см³ 0,01 N раствора Na₂S₂O₃ соответствует $32/(4 \times 1000 \times 100) = 0,08$ мг кислорода, или $22,4/(4 \times 1000 \times 100) = 0,056$ мл.

Ход определения

1. Пробу воды осторожно отбирают в кислородную склянку. Склянку *не закрывают*.

2. Фиксируют кислород. Для этого вводят:

а) 1 см³ раствора NaOH + KJ

б) 1 см³ раствора MnCl₂.

При введении реактивов Винклера пипетку опускают под горлышко склянки. По мере выливания раствора пипетку медленно поднимают, но так, чтобы она оставалась в пробе до полного стекания реактива.

3. Закрывают склянку. Делают это осторожно, чтобы под пробкой не оказалось пузырьков воздуха (при обнаружении пузырька воздуха пробу выливают, склянку промывают и отбирают пробу заново). Если по какой-либо причине пробу заново отобрать невозможно, в примечании бланка для записи результатов делают отметку: «пузырек воздуха»; в этом случае полученные результаты будут завышены, поскольку в пробе осталось какое-то количество введенных ранее реактивов, которые зафиксируют кислород, содержащийся в этом пузырьке воздуха.

4. Содержимое склянки тщательно перемешивают (многократным переворачиванием склянки, большим пальцем придерживая пробку) и ставят ее на стол.

5. Ждут, чтобы осел осадок. В это время определяют поправку к титру тиосульфата.

6. Вводят 2 см³ 25%-го раствора серной кислоты или 1 см³ раствора серной кислоты 1:1, или 2 см³ концентрированной (с удельной массой 1,18) соляной кислоты.

Пипетку опускают под горлышко склянки. По мере стекания кислоты пипетку медленно поднимают, оставляя ее в пробе до полного стекания реактив, но так, чтобы *хлопья растворяющегося осадка или выделяющийся при этом йод не поднимались к горлышку и не выливались из склянки*. В противном случае, получаемый результат будет занижен.

7. Закрывают склянку и перемешивают ее содержимое (плавно переворачивая склянку, придерживая пробку большим пальцем) до *полного растворения осадка*. Раствор в склянке приобретает цвет свободного йода; интенсивность окраски пропорциональна содержанию в пробе кислорода. *Проверяют, не остался ли под пробкой пузырек воздуха*.

8. Осторожно, без турбулентности и пузырьков переливают содержимое склянки в колбу для титрования по стенке и титруют ее содержимое на белом фоне раствором тиосульфата натрия до слабо-соломенного цвета. *Интенсивность «слабо-соломенного» цвета принципиального значения не имеет*. Если количество кислорода в пробе мало, то при растворении осадка кислотой выделится мало йода и раствор в склянке будет слабо-желтым еще до титрования. *В этом случае раствор крахмала добавляют в пробу сразу же, перед началом титрования*.

9. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала, не доставая колбу из-под бюретки. Крахмал играет роль индикатора, поскольку в присутствии свободного йода окрашивает титруемый раствор в синий цвет, интенсивность которого пропорциональна концентрации раствора свободного йода. Это позволяет точнее уловить конец титрования, поскольку глаз человека легче воспринимает слабо-голубой цвет малой интенсивности, чем слабо-желтый той же интенсивности.

10. Продолжают титровать пробу до полного обесцвечивания.

11. Выливают около половины *оттитрованного раствора* в кислородную склянку (если проба перед этим не была перетитрована, раствор в склянке обязательно поголубеет), закрывают склянку пробкой и ополаскивают ее осторожным перемешиванием.

12. Выливают раствор обратно в колбу и медленно по капле дотитровывают его опять до полного (от одной капли!) обесцвечивания (проба должна стать кристально прозрачной).

Если кислородная склянка не калибрована (или по какой-либо другой причине), для титрования берут дважды по 50 мл пробы с уже выделившимся йодом. При вычислении результатов в этом случае берут среднее арифметическое из двух показаний бюретки.

13. Снимают отсчет (с точностью до $0,01 \text{ см}^3$).

14. Результаты записывают на бланк (Приложение 2) и дают на подпись преподавателю.

Определение поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

1. Вводят в колбу для титрования *точно* 10 см^3 $0,01 \text{ N}$ раствора KIO_3 .

2. Добавляют $0,5 \text{ г}$ кристаллического KI .

3. Добавляют 2 см^3 25%-й H_2SO_4 (или 1 см^3 раствора H_2SO_4 1:1, или 2 см^3 концентрированной HCl). Содержимое колбы перемешивают.

4. Доливают примерно 100 см^3 дистиллированной воды.

5. Титруют раствором тиосульфата натрия выделившийся йод (точно так, как описано выше).

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку K рассчитывают, округляя результат до 0,01 по формуле:

$$K = \frac{10}{n}, \quad \text{Формула 5}$$

где

n – количество см³ раствора Na₂S₂O₃, *среднее арифметическое значение из двух сходящихся результатов*, пошедшее на титрование 10 см³ раствора КJО₃.

Расчет абсолютного содержания кислорода

Абсолютное (фактическое) содержание кислорода в мг/дм³ и в мл/дм³ рассчитывают по формуле:

$$O_2 = \frac{AKT \times 1000}{V - V_1}, \text{ мг/дм}^3, \text{ мл/дм}^3 \quad \text{Формула 6}$$

где

A – количество см³ раствора Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование пробы;

K – поправка к нормальности раствора Na₂S₂O₃;

T – количество мг (мл) кислорода, эквивалентное 1 см³ 0,01 N раствора Na₂S₂O₃: 0,08 мг O₂ или 0,056 мл O₂;

V – количество пробы, взятой для анализа (*объем кислородной склянки или 50 см³*);

V_1 — количество см³ реактивов Винклера (обычно 2 см³), добавленное при фиксации. *Если для титрования взято 50 см³ пробы, то V_1 отсутствует*; 1000 – множитель для расчета содержания кислорода в 1 дм³ воды.

Расчет относительного содержания кислорода (насыщенности воды кислородом)

Относительное содержание кислорода (насыщенность воды кислородом) выражает в процентах отношение фактически растворенного в воде кислорода (полученный результат) к его насыщающему значению (растворимости) – выбирается по температуре и солености воды (в месте и в момент отбора пробы) из специальных таблиц. Для пресной воды - из табл. (Приложение 3) только по температуре воды

В табл. растворимость кислорода (в мг/дм³) дана для нормального атмосферного давления (760 мм рт. ст. или 1013 мб, гПа).

Если в момент отбора пробы атмосферное давление существенно отличалось от нормального, для получения более точного результата в десятых долях процента, приведенные в таблицах величины растворимости кислорода пересчитывают по формуле:

$$O_{2p} = \frac{(O_{2табл} P)}{760}$$

Формула 7

или

$$O_{2p} = \frac{(O_{2табл} P)}{1013}$$

Формула 8

где

O_{2p} — растворимость кислорода при измеренном давлении P ;

$O_{2табл}$ — растворимость кислорода при нормальном атмосферном давлении, выбранная из табл. Приложения 3;

P — измеренное атмосферное давление в мм рт. ст. или в мб (гПа);

760 (1013) – значение нормального атмосферного давления, соответственно в мм рт. ст. или в мб (гПа)

Точность вычисления результатов: 0,01 мг/дм³; 0,01 мл/дм³, 1%.

Соотношение различных форм выражения результатов (при температуре 0° и нормальном атмосферном давлении):

$$1 \text{ мл } O_2 = 1,429 (1,4) \text{ мг } O_2 = 0,08931 (0,09) \text{ мг} \cdot \text{ат.} O_2 ;$$

$$1 \text{ мг } O_2 = 0,6998 (0,7) \text{ мл } O_2 = 0,06250 (0,06) \text{ мг} \cdot \text{ат.} O_2 ;$$

$$1 \text{ мг} \cdot \text{ат.} O_2 = 15,999 (16,0) \text{ мл } O_2 = 11,186 (11,2) \text{ мл } O_2 .$$

Форма предоставления отчётных материалов

Для получения зачета по работе необходимо представить тетрадь по лабораторным работам, которая содержит:

1. Конспект подготовки к работе, содержащий основные положения принципа метода и подробный, *по пунктам*, ход определения, расчетные формулы с их подробной расшифровкой, указанием единиц измерения и *точности результатов*.

2. Расчеты результатов, которые оформляют следующим образом: подставляют в расчетную формулу полученные значения всех ее символов; через знак равенства вначале приводят результат, точность которого превышает требуемую (можно просто списать с калькулятора все полученные цифры), затем округляют до требуемой.

3. После проверки преподавателем результаты заносят на бланк (Приложение 2) и дают его на подпись преподавателю.

4. Собеседование по теме лабораторной. *Студенты, своевременно (в течение недели) сдающие работы освобождаются от собеседования.*

5. Тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. От чего и как зависит количество йода, выделяющегося в процессе определения растворенного кислорода?

2. В каких единицах и с какой точностью можно выразить содержание растворенного в воде кислорода?

Лабораторная работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ СЕРОВОДОРОДА ОБЪЕМНЫМ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – получить навык определения содержания сероводорода и сульфидов в воде объемным йодометрическим методом

Реактивы и растворы

1. *Раствор йода 0,01 N* (иногда пользуются 0,02 N и даже 0,1 N растворами йода) следует готовить из фиксаля.

2. *Раствор соляной кислоты 1:1* по объему.

3. *Раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) - 0,01 N.*

Раствор готовят *заранее*. Желательно готовить из фиксаля. При отсутствии фиксаля раствор тиосульфата натрия готовят следующим образом: 2,48 г соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в мерной колбе на 1 дм³ в *прокипяченной* дистиллированной воде. *Для лучшей сохранности* в раствор прибавляют 10 см³ амилового спирта или 2 см³ ксилола или хлороформа. Раствор хранят в темной склянке. Перед употреблением определяют поправку к титру.

4. *Раствор крахмала 0,1%-й* (свежеприготовленный).

5. *Раствор H_2SO_4 25%-й* (или раствор H_2SO_4 1:1 по объему, или концентрированная HCl, не содержащая свободного хлора).

6. *Раствор йодноватокислого калия (KJO_3) 0,01 N (точно!).* Готовят из фиксаля.

7. *Йодистый калий (KJ) сухой, кристаллический* (кристаллы не должны иметь желтую окраску).

8. Дистиллированная вода.

Приборы и посуда

1. *Пикнометры* (или мерные колбочки на 100-150 см³ с хорошо пришлифованными пробками) или *откалиброванные склянки из темного стекла* с хорошо пришлифованными пробками со скосом.

2. *Пипетки:*

на 1 см³ – 3 шт. (для раствора HCl, раствора серной кислоты; раствора крахмала – удобно использовать медицинский одноразовый шприц на 1-2 см³);

на 2 см³ – 1 шт. (для раствора кислоты);

на 10 см³ – 2 шт. (для раствора йода и раствора KJO_3).

3. *Бюретка для титрования* вместимостью 25 см³ с хорошо оттянутым кончиком и с ценой деления 0,1 см³;

4. *Воронка* (для вливания раствора в бюретку);

5. *Колбы для титрования пробы* вместимостью 250—300 см³ — по числу проб плюс одна (для определения поправки к титру раствора тиосульфата натрия).

6. *Магнитные мешалки.*

Общие сведения

Поскольку в незагрязненных или слабозагрязненных естественных водных объектах сероводород накапливается очень редко, количественное опреде-

ление производят только после того, как обнаружат сероводород путем качественного анализа.

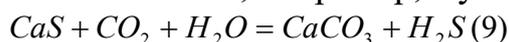
Существует два способа качественного определения сероводорода:

1. *Органолептический*. Сероводород — газ с резким специфическим запахом, поэтому его легко можно обнаружить просто по запаху, даже при очень малых концентрациях (несколько сотых мг/дм³).

2. *С помощью индикаторной бумажки* - листка фильтровальной бумаги, пропитанной 10%-м раствором уксуснокислого свинца Pb(CH₃COO)₂. Ее опускают в склянку с пробой воды (не доливая до горлышка на 5-6 см), зажимают пробкой и следят, чтобы бумажка не касалась воды и стенок склянки. Если через определенное время (1-1,5 ч) произойдет почернение фильтровальной бумаги, значит, в пробе присутствует свободный сероводород (почернение происходит вследствие выделения на фильтровальной бумаге сульфида свинца PbS). Количество сероводорода в воде определяют объемным йодометрическим методом.

Принцип определения

В природной воде всегда присутствуют сульфиды, которые при взаимодействии с кислотой, например, с угольной, образуют сероводород.

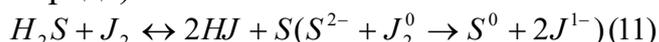


Вследствие этого, предлагаемый метод не позволяет определить отдельно количество свободного сероводорода, содержащегося в воде — он определяет его вместе с сульфидами.

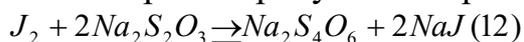
В ходе анализа вначале добавлением соляной кислоты сульфиды переводят в H₂S:



Затем добавлением йода суммарный сероводород окисляют до серы (в кислой среде):



Количество йода добавляют в избытке. Часть его (эквивалентная количеству H₂S) реагирует с сероводородом. Оставшуюся часть оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствие крахмала:



Растворы йода обладают летучестью: их нельзя оставлять открытыми на воздухе.

Для того чтобы определить количество йода, пошедшее на окисление сероводорода, проводят так называемое *холостое титрование*, в процессе которого устанавливают количество тиосульфата, необходимое на титрование всего количества йода, добавленного в пробу. Разность между этими двумя результатами будет эквивалентна количеству йода, вступившему в реакцию с сероводородом, и, в конечном счете, эквивалентна количеству сероводорода, содержащегося в пробе. По уравнениям реакций можно получить, что 1 см³ 0,01 N раствора Na₂S₂O₃ соответствует 34,08 г/(2·100·1000)=0,1704 мг H₂S.

Поскольку на свету йод легко окисляется, пикнометры должны находиться в темноте (в черных пакетах или мешочках), или пробы воды должны отбираться в склянки из темного стекла.

Ход определения

1. Вводят 10 см³ раствора йода в пикнометр или сероводородную склянку.
2. Добавляют 0,1 см³ раствора соляной кислоты (1:1).
3. Опускают резиновую трубочку, надетую на кран батометра, под поверхность раствора в пикнометре (склянке) и наполняют его испытуемой водой до необходимой отметки (обычно 100 см³), постепенно поднимая конец трубочки.
4. Готовят холостую пробу (так же, но вместо испытуемой воды берут дистиллированную).
5. Закрывают пробками оба пикнометра (склянки) и ставят их на 15 минут в темное место для прохождения реакции.
6. Переливают растворы в колбы для титрования.
7. Проводят титрование точно так, как при определении кислорода (вначале титруют до светло желтого цвета, добавляют крахмал и дотитровывают до полного обесцвечивания от одной капли; после обесцвечивания жидкости, ополаскивают ею пикнометры и дотитровывают до окончательного результата).
8. Результаты записывают на бланк (Приложение 2) и дают на подпись преподавателю.

Определение поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку находят так же, как и при определении растворенного в воде кислорода (см. лабораторную работу № 3).

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку K рассчитывают округляя результат до 0,01 по формуле 5.

Расчет содержания сероводорода

Содержание сероводорода в мг/дм³ и в мл/дм³ рассчитывают по формуле:

$$H_2S = [(A - B)KT \times 1000] / (V - V_1), \text{ мг/дм}^3, \text{ мл/дм}^3, \quad \text{Формула 9}$$

где

A – количество мл раствора Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование холостой пробы;

B – количество мл раствора Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование испытуемой воды;

K – поправка к нормальности раствора тиосульфата натрия;

T – количество мг (мл) сероводорода, эквивалентное 1 см³ 0,01 N раствора Na₂S₂O₃, эта величина для данного метода составляет 0,1704 мг (0,112 мл);

V – вместимость пикнометра (сероводородной склянки), см³;

V_1 – количество растворов, добавленных в пикнометр; в нашем опыте (10,0+0,1) см³;

Результаты расчета следует округлить до 0,01 мг/дм³ 0,01 мл/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. Как определить наличие в воде растворенного сероводорода?
2. В чем заключается принцип количественного определения H_2S в воде?
3. Зачем в процессе определения H_2S в воде проводят титрование холодной пробы?
4. В каких единицах и с какой точностью можно определить содержание H_2S в воде по этому методу?

Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ ОБЪЕМНЫМ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – получить навык определения содержания сульфатов в воде объемным йодометрическим методом

Реактивы и растворы

1. *Хромовокислый барий* ($BaCrO_4$) химически чистый.

2. *Раствор соляной кислоты 2,5 N.*

Для его приготовления берут $20,8 \text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты и доводят объем до 100 см^3 дистиллированной водой.

3. *Раствор йодистого калия 10%-й.*

4. *Раствор аммиака (NH_4OH) 5%-й.*

Для его приготовления берут 20 см^3 25%-го раствора аммиака и доводят объем до 100 см^3 дистиллированной водой.

5. *Раствор тиосульфата натрия 0,05 N.*

Для его приготовления берут $12,40 \text{ г}$ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и доводят объем дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 1 дм^3 . Рекомендуется использовать фиксанал.

6. *Раствор крахмала 1%-й (свежеприготовленный).*

7. *Раствор KJO_3 0,05 N (точно!)* Готовят из фиксанала.

8. *KJ сухой кристаллический* (кристаллы не должны иметь желтую окраску).

9. *Дистиллированная вода.*

Приборы и посуда

1. *Мерные цилиндры* вместимостью 200 и 100 см^3 .

2. *Конические колбы термостойкие* вместимостью $250-300 \text{ см}^3$ – по числу проб плюс одна.

3. *Пипетки:*

на 1 см^3 – 3 шт. (для раствора HCl , аммиака, крахмала – удобно пользоваться одноразовыми медицинскими шприцами на 1 или 2 см^3);

на 10 см^3 – 3 шт. (для раствора HCl , KJ , KJO_3).

4. *Бюретка* (вместимостью 25 см^3 с хорошо оттянутым кончиком и с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$).

5. *Воронки* (для вливания раствора в бюретку и фильтрования).

6. *Мерные колбы* вместимостью 250 и 100 см^3 .

7. Плотные беззольные фильтры (с синей полосой).

8. Электроплитка.

9. Магнитная мешалка.

Принцип определения

Содержание в воде сульфатов определяют несколькими методами. Самым точным из них является *весовой* метод, но он трудоемок, поэтому большее распространение в практике рыбохозяйственных исследований получил метод *объемный йодомерный*.

Он заключается в следующем.

Сульфат-ионы осаждают хроматом бария ($BaCrO_4$) по уравнению

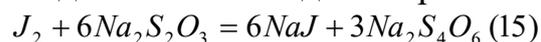


Количество выделившихся при этом хромат-ионов (CrO_4^{2-}) эквивалентно осажденному количеству сульфатов.

При добавлении в пробу KJ и HCl выделяется йод, количество которого эквивалентно количеству анионов CrO_4^{2-} , а, следовательно, и количеству сульфат-ионов:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



По количеству тиосульфата натрия, пошедшему на титрование, судят о содержании в воде сульфатов.

Ход определения

1. Отбирают 200 см^3 пробы (обычно, но при очень большом содержании сульфатов берут меньший объем и разбавляют пробу дистиллированной водой до 200 см^3) в *коническую* колбу.

2. Добавляют 1 см^3 $2,5 \text{ N}$ раствора HCl .

3. Колбу ставят на электроплитку, прикрывают ее воронкой и нагревают пробу до кипения.

4. В кипящую пробу *осторожно* (иначе возможно выбрасывание пара и жидкости) всыпают 500 мг $BaCrO_4$ – раствор приобретет лимонно-желтую окраску.

5. Продолжают кипятить еще несколько минут, чтобы все сульфаты выпали в осадок (т. е. полностью завершилась реакция 13). При этом окраска раствора из лимонно-желтой должна перейти в светло-оранжевую (если пробу прокипятить недостаточно, не все сульфаты выпадут в осадок, следовательно, получим заниженный результат – не надо бояться «перекипятить»).

6. Колбу снимают с плитки и нейтрализуют раствор 5% -м раствором аммиака (NH_4OH), добавляя его медленно, по каплям до тех пор, пока светло-оранжевая окраска не станет вновь лимонно-желтой.

7. Охлаждают раствор до комнатной температуры (для этого охлаждаемую колбу, помешивая, можно поставить в холодную воду).

8. Охлажденную пробу вместе с осадком переносят в *мерную колбу* на 250 см^3 , многократно ополаскивая колбу с остатками осадка (в которой ранее находилась проба) небольшими порциями дистиллированной воды (переливая

раствор в мерную колбу, нужно быть уверенными в том, что перенесено все количество хромат-ионов, образовавшихся в ходе реакции 13). Общий объем пробы в мерной колбе доводят *точно* до метки.

9. Содержимое мерной колбы перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр (с синей полосой) в мерную колбочку на 100 см³, отбрасывая (выливая в посуду для слива отходов) первые порции фильтрата. Доводят объем отфильтрованной жидкости точно до метки.

Для ускорения процесса фильтрования можно фильтровать в 2-3 обычные колбы, отбрасывая первые порции фильтрата из каждой из них и сливая последующие порции отфильтрованного раствора в приготовленную мерную колбочку (важно набрать точно 100 см³ раствора).

10. Отфильтрованный раствор переносят в колбу для титрования.

11. Приливают 10 см³ 10%-го раствора КJ.

12. Добавляют 10 см³ 2,5 N раствора HCl – выделяется свободный йод.

13. Ставят колбу, прикрывая ее листком фильтровальной бумаги, в темное место и ждут 5 мин, чтобы полностью прошла реакция 14.

14. Титруют выделившийся йод 0,05 N раствором тиосульфата точно так, как это описано в лабораторной работе № 3).

15. Записывают результаты в бланк (Приложение 2) и дают на подпись преподавателю.

Определение поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку *K* определяют точно так, как описано в лабораторной работе № 3, но, в отличие от лабораторной работы № 3, используют 0,05 N раствор KJO₃.

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку *K* рассчитывают округляя результат до 0,01 по формуле 5.

Расчет содержания сульфатов

Содержание в воде сульфатов в мг/дм³ рассчитывают по формуле:

$$SO_4^{2-} = 2,5AK1,6 \times 1000 / V \quad , \quad \text{Формула 10}$$

где

A – количество см³ 0,05 N раствора Na₂S₂O₃, пошедшее на титрование 100 см³ фильтрата;

K – поправка к нормальности раствора тиосульфата натрия;

1,6 – количество мг SO₄²⁻, эквивалентное 1 см³ 0,05 N раствора тиосульфата натрия;

2,5 – коэффициент пересчета, необходимый, поскольку из общего объема пробы (250 см³) после осаждения сульфатов для титрования используют только 100 см³;

1000 – множитель для расчета содержания сульфатов в литре воды;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Для пересчета количества сульфатов из мг/дм³ в мг·экв/дм³ полученную по формуле 10 величину делят на 48,03 мг, что соответствует 1 мг·экв. аниона SO₄²⁻.

Для перехода к молярности (ммоль/дм³) результат в мг·экв./дм³ делят на 2 (учитывая валентность SO₄²⁻).

Результаты определения сульфатов округляют до 0,001 мг·экв./дм³ (ммоль/дм³) и 0,1 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. Какие существуют методы определения в воде количества SO₄²⁻?
2. В чем заключается принцип определения содержания сульфатов в воде объемным йодометрическим методом?
3. Какая зависимость существует между количеством раствора Na₂S₂O₃, пошедшим на титрование пробы, и содержанием в ней SO₄²⁻?
4. В каких единицах и с какой точностью выражают содержание в воде сульфатов?

Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ ПЕРМАНГАНАТНЫМ СПОСОБОМ

Цель работы – получить навык определения окисляемости воды перманганатным способом.

Реактивы и растворы

1. Раствор перманганата калия (KMnO₄) 0,01 N. Титр раствора неустойчив, поэтому при каждом определении окисляемости его устанавливают заново.

Раствор лучше готовить из фиксанала. При его отсутствии берут навеску, равную молекулярной массе KMnO₄, деленной на 5 и на 100, т. е. 158/(5*100)=0,316 г, и растворяют ее в мерной колбе на 1 дм³, доводя раствор точно до метки.

2. Раствор щавелевой кислоты (C₂H₂O₄·2H₂O) - 0,01 N (точно!). Готовят из фиксанала.

3. Раствор серной кислоты 25%-ный (по объему).

4. Дистиллированная вода.

Приборы и посуда

1. Мерный цилиндр на 100 см³ для отмеривания необходимого объема пробы

2. Конические колбы термостойкие на 250-300 см³ (по числу проб).

3. Пипетки:

на 5 см³ – для раствора серной кислоты;

на 10 см³ – для раствора щавелевой кислоты.

4. Бюретка на 25 см³ – для введения в пробу 10 см³ перманганата калия и титрования.

5. *Стеклянные капилляры или шарики* – для равномерного кипения жидкости в колбе.

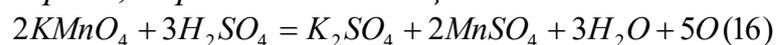
6. *Электроплитка.*

7. *Магнитная мешалка.*

Принцип определения

В настоящее время не существует метода прямого определения количества органических веществ, содержащихся в воде. Об их концентрации можно судить по величине окисляемости воды. Под *окисляемостью воды* понимают количество кислорода, расходуемого на окисление (в определенных условиях) органического вещества, содержащегося в 1 дм³ воды. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость перманганатную (окислитель КМnО₄) и хроматную, или бихроматную (окислитель К₂Сг₂О₇ в серной кислоте). Наиболее прост и достаточно надежен метод определения перманганатной окисляемости.

Окисление проводят при кипячении исследуемой воды в течение точно 10 минут с добавленным в пробу раствором перманганата калия. При кипячении происходит выделение из КМnО₄ атомарного кислорода и окисление им легко окисляющихся органических веществ. Этот процесс может происходить как в кислой, так и в щелочной среде. Обычно окисление *пресной воды* проводят в *кислой среде, морской воды - в щелочной.*



Раствор перманганата калия добавляют в пробу в избытке, для того чтобы его не только хватило на окисление органических веществ, но и какая-то его часть осталась в пробе после 10-минутного кипячения. В результате этого в процессе всего кипячения проба остается окрашенной в розовый цвет. Количество оставшегося в пробе КМnО₄ *обратно пропорционально* содержанию в воде органических веществ.

Если при кипячении с КМnО₄ проба обесцвечивается, значит добавленного количества перманганата калия недостаточно (это происходит, если в воде содержится очень большое количество органических веществ). В этом случае поступают следующим образом.

Обесцветившуюся пробу выливают и готовят новую, разбавляя пробу дистиллированной водой в 2 раза. Иногда пробу разбавляют в 5 и даже в 10 раз, но делать это нецелесообразно, поскольку при этом сильно *увеличивается относительная погрешность*. Если разбавления в 2 раза недостаточно (разбавленная проба при кипячении с КМnО₄ вновь обесцветилась), пробу опять выливают и, разбавив ее в 2 раза, добавляют не 10, а 20 см³ КМnО₄, делая соответствующую отметку в бланке для записи результатов определения.

Если заранее известно, что в пробе содержится много органических веществ, можно сразу добавить в нее (разбавленную или неразбавленную) не 10, а 20 см³ КМnО₄. Количество С₂Н₂О₄ при этом остается *прежним* – 10 см³ (поскольку первые 10 см³ КМnО₄ полностью затрачиваются на окисление органических веществ, начинают расходоваться следующие 10 см³, т. е. остаток КМnО₄ все равно будет отсчитываться от 10 см³).

Перманганат, оставшийся в растворе после 10-минутного кипячения (не израсходованный на окисление органических веществ), восстанавливают раствором щавелевой кислоты. Проба становится бесцветной.



Следует помнить, что окислительный процесс, представленный формулой 16, длится до тех пор, пока в пробу не будет добавлена щавелевая кислота, т. е. пока мы *искусственно не прервем* окисление. Следовательно, время кипячения пробы с KMnO_4 должно выдерживаться очень точно.

Щавелевую кислоту добавляют тоже в избытке: какая-то ее часть расходуется на восстановление KMnO_4 , другая остается в растворе.

Количество щавелевой кислоты, оставшейся в пробе после восстановления избытка KMnO_4 , обратно пропорционально величине этого избытка, а, следовательно, *прямо пропорционально концентрации органических веществ*. Вследствие этого конечный результат в значительной мере зависит от соотношения между количествами добавляемых в пробу KMnO_4 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые поэтому должны вноситься с предельной точностью.

Оставшуюся в пробе щавелевую кислоту оттитровывают раствором перманганата калия, при этом происходит реакция, представленная формулой 17 (к остатку раствора $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ добавляют раствор KMnO_4).

По количеству KMnO_4 , пошедшему на титрование, судят о величине окисляемости воды, учитывая, что 1 см³ 0,01 N раствора KMnO_4 эквивалентен 0,08 мг атомарного кислорода, пошедшего на окисление органического вещества в пробе.

Следует учитывать, что конец титрования в этом анализе обозначить четко невозможно (понятие «слабо-розовая окраска» весьма расплывчато). Дело в том, что, пока в пробе присутствует $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, она остается бесцветной. Следующая после окончания реакции 17 капля KMnO_4 должна придать раствору розоватый оттенок. Но она растворится в 100 см³ титруемой жидкости, поэтому наш глаз (в зависимости от остроты восприятия цвета) различит только некую n-ю каплю (появится *устойчивая* слабо-розовая окраска). Иными словами, мы в какой-то мере перетитровываем раствор. Эта ошибка устраняется при определении поправки к титру, во время которого интенсивность слабо-розовой окраски в конце титрования должна точно соответствовать интенсивности окраски, появившейся при титровании пробы.

Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0-5°C, если время хранения превышает 6 час.

Ход определения

1. Отбирают 100 см³ пробы в *коническую* колбу.
2. Добавляют 5 см³ 25%-го раствора серной кислоты.
3. Колбу ставят на электроплитку, прикрывают ее воронкой и нагревают пробу до кипения.

4. Как только проба начнет закипать, в нее добавляют *точно* 10 см³ 0,01 *N* раствора KMnO₄, отмечая момент начала введения перманганата калия (время желательно засекают по часам с секундной стрелкой или по секундомеру).

5. Кипятят пробу *точно* 10 мин. (при обесцвечивании пробы в процессе кипячения ее выливают и затем поступают так, как указано в принципе метода).

Кипение должно быть *равномерным* и не очень бурным. С этой целью перед началом нагревания пробы на дно колбы помещают хорошо промытые дистиллированной водой и высушенные стеклянные шарики или капилляры.

6. На 10-й минуте кипячения отбирают пипеткой *точно* 10 см³ щавелевой кислоты.

7. В момент истечения 10-й минуты кипячения щавелевую кислоту вносят в пробу – проба обесцвечивается.

8. Обесцветившуюся пробу титруют 0,01 *N* раствором KMnO₄ до появления *устойчивой слабо-розовой* окраски. Твердо *запоминают интенсивность* этой окраски.

9. Записывают результаты на бланк и *дают на подпись преподавателю*.

Если пробу *пришлось разбавлять дистиллированной водой*, обязательно в указанном выше порядке *определяют окисляемость дистиллированной вод* (она нередко сама содержит органические вещества). *Результат вычитают из результата, полученного при определении окисляемости пробы*.

Определение поправки к концентрации раствора (титру) KMnO₄

1. В только что оттитрованную, *не успевшую остыть* пробу добавляют *точно* 10 см³ 0,01 *N* раствора щавелевой кислоты – проба обесцвечивается.

2. Титруют полученный раствор 0,01 *N* раствором KMnO₄ до появления слабо-розовой окраски *точно* такой же интенсивности, какая была при титровании пробы.

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) тиосульфата натрия

Поправку, округляя до 0,01, рассчитывают по формуле 5, где *n* — количество мл раствора KMnO₄, пошедшее на титрование 10 см³ 0,01 *N* раствора щавелевой кислоты.

Расчет величины окисляемости воды

Величину окисляемости рассчитывают по формуле:

$$O = \frac{[(A_1 + A_2)K - B] \times 0,08 \times 1000}{V} \text{ мгО/дм}^3, \quad \text{Формула 11}$$

где

*A*₁ – количество раствора KMnO₄, добавленное в пробу в начале закипания, см³;

*A*₂ – количество раствора KMnO₄ пошедшее на титрование пробы, см³;

K – поправка к титру раствора KMnO₄;

V – количество $C_2H_2O_4$, добавленное в пробу по окончании кипячения, cm^3 ;

0,08 – количество атомарного кислорода, эквивалентное $1\ cm^3\ 0,01\ N$ раствора $KMnO_4$;

V – объем пробы, взятый для анализа, cm^3 .

Результаты расчета следует округлить до 0,01 мгО/дм³.

Вопросы для самопроверки

1. Что показывает окисляемость воды?
2. В каких единицах выражают окисляемость?
3. В чем заключается принцип определения окисляемости перманганатным способом?
4. Какова зависимость между количеством раствора, $KMnO_4$, пошедшим на титрование пробы, и величиной окисляемости?
5. О чем свидетельствует обесцвечивание пробы в процессе ее кипячения с раствором перманганата калия? Как следует поступать в этом случае?

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Лабораторная работа № 7. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рН) ВОДЫ

Цель работы – получение навыка определения водородного показателя воды.

Приборы

Различные наборы и приборы для определения рН воды: индикаторные полоски, рН-метры, прибор Алямовского.

Принцип определения

Водородный показатель воды (рН) показывает концентрацию свободных (активных) ионов водорода. Иногда для обозначения рН используют термин «активная реакция воды», что не вполне корректно и устарело; грамотнее использовать термины «водородный показатель», «концентрация водородных ионов», просто «рН».

Как известно, небольшая часть молекул воды диссоциирует на ионы водорода и гидроксила. В химически чистой воде концентрации этих ионов равны и при 25 °С составляют 10^{-7} ммоль/дм³, а произведение концентраций $[H^+]\cdot[OH^-]$ равно 10^{-14} . Это произведение постоянно и для природных вод, в которых происходит диссоциация различных химических веществ с выделением ионов H^+ и OH^- , поэтому достаточно определить концентрацию одного из этих ионов. На практике определяют концентрацию ионов водорода.

Для количественной характеристики концентрации ионов водорода в природной воде применяют величину рН, которая представляет, собой отрицательный десятичный логарифм этой концентрации, т. е.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[OH^-] = 7 \quad (18)$$

Если концентрация водородных ионов больше $1,0 \cdot 10^{-7}$ (рН < 7), реакция воды кислая, если меньше (рН > 7) – щелочная, если рН = 7, реакция нейтральная.

В большинстве природных вод концентрация ионов водорода обусловлена соотношением различных форм угольной кислоты. На величину рН существенно влияет повышение содержания гуминовых веществ. Например, болотные воды имеют, как правило, кислую реакцию из-за наличия в них гуминовых кислот.

В пресных водоемах величина рН изменяется в широких пределах, в морских водоемах относительно устойчива.

Существуют *различные методы определения водородного показателя (рН)*: от использования индикаторных бумажек до применения электрометрического или колориметрического методов. В настоящее время для определения рН все чаще пользуются различными электронными приборами: портативные или карманные рН-метры (рис. 26, 27).



Рисунок 26 – Карманный рН-метр



Рисунок 27 – Портативный рН-метр

Все они имеют разную точность. Например, точность определения рН *электрометрическим* методом с *атомарным водородом* составляет 0,003-0,005 рН, с помощью *потенциометра со стеклянным электродом* 0,01-0,02 рН. С помощью потенциометра со стеклянным электродом можно определять, кроме того, рН в *мутных и окрашенных водах*. К каждому электрометрическому прибору для определения рН прилагается инструкция с описанием устройства прибора и работы с ним.

В полевых условиях и в экологической практике более широко распространены колориметрические методы определения рН. Они дают меньшую точность, но позволяют просто и быстро получить величину рН. Из колориметрических методов самым распространенным является *метод с буферными растворами* (растворами с устойчивым значением рН).

Принцип этого метода заключается в следующем. Существуют органические красители, которые меняют свою окраску в зависимости от рН среды. С помощью этих красителей изготавливают шкалу с определенным шагом рН (например, прибор М. Н. Алямовского).

Значение рН определяют сразу после отбора пробы (одновременно с отбором проб на газовый анализ). Пробирку, одинаковую с пробирками шкалы (к готовым шкалам такие пробирки прилагаются), несколько раз ополаскивают испытуемой водой, затем наполняют ее водой до метки (метка соответствует объему буферных растворов в пробирках стандартной шкалы). Пипеткой добавляют в пробирку с испытуемой водой необходимое количество индикатора (в готовых шкалах это количество указано на шкале), закрывают пробирку

пробкой, осторожно перемешивают содержимое и сравнивают окраску пробирки с пробой с окраской пробирок стандартной шкалы в том интервале, для которого предназначен данный индикатор. При совпадении окрасок рН пробы соответствует рН пробирки из шкалы или находится в промежутке между значениями рН двух соседних пробирок шкалы.

Если окраска *пробы выходит за пределы данного интервала*, вновь отбирают воду в чистую пробирку, берут соседний индикатор, другой пипеткой добавляют его в испытуемую пробу и повторяют сравнение со стандартной шкалой.

Колориметрирование можно проводить в компараторе, обычно прилагаемом к готовой шкале, или визуально. При применении компаратора из шкалы выбирают две пробирки, наиболее близкие по цвету к цвету пробы с добавленным индикатором, и помещают их в компаратор. Пробирки рассматривают через горизонтальные отверстия компаратора.

При определенном навыке колориметрирование можно выполнять без компаратора, держа пробирки в руке и располагая их в один ряд в такой последовательности: пробирка шкалы с меньшим значением рН – пробирка с пробой и индикатором – пробирка шкалы с большим значением рН. Сравнение проводят на белом фоне, слегка наклонив пробирки с растворами.

Точность этого метода составляет 0,05 рН.

Порядок определения рН с помощью портативных приборов указан в паспорте приборов.

Ход работы

1. По заданию преподавателя определяют рН следующих растворов: болотной воды, водопроводной воды, поверхностной природной воды, слабого раствора кислоты, слабого раствора щелочи.

2. Результаты определения записывают в тетрадь.

3. Готовят объяснение полученных результатов.

Форма предоставления отчётных материалов

Конспект лабораторной работы. Устное собеседование. Тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое рН воды?

2. Какую реакцию имеет вода при рН 10 и 5? Почему?

3. Какое значение рН имеет химически чистая вода?

4. Какие существуют методы определения рН? Их точность?

5. Что такое буферные растворы и стандартная шкала сравнения?

6. Как установить величину рН буферных растворов?

7. Как определить рН с помощью буферных растворов?

8. Каково значение рН природных вод?

Лабораторная работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Цель работы – получение навыка определения содержания углекислого газа в воде объемным методом.

Реактивы и растворы

1. *Раствор фенолфталеина 0,1%-ный* (готовят на чистом 96%-ном этиловом спирте).

2. *Раствор NaOH 0,01 N* или раствор Na_2CO_3 0,01 N (желательно готовить из фиксанала, фиксанал с NaOH не должен содержать выпавших хлопьев);

3. *Раствор HCl 0,01 N* (желательно готовить из фиксанала).

Приборы и посуда

1. *Склянки из тонкого бесцветного стекла с притертыми пробками* вместимостью 150-200 см³, откалиброванные на 100 см³.

2. *Колба для титрования.*

3. *Мерный цилиндр на 100 см³.*

4. *Бюретка для титрования.*

5. *Пипетка на 1 см³* (или одноразовый медицинский шприц на 1-2 см³) – 1 шт.

Принцип определения

Предлагаемый метод может быть использован только при анализе *пресной воды* с минерализацией не более 1000 мг/дм³; вода не должна иметь ярко выраженной окраски, обусловленной присутствием в ней значительного количества гуминовых кислот.

Поскольку углекислый газ, в отличие от кислорода и сероводорода, никак не фиксируется, его определение желательно осуществлять непосредственно на месте взятия пробы в той же склянке, в которую она отобрана. Однако это осуществимо только на рыбоводных хозяйствах или на научно-исследовательских судах, где есть гидрохимическая лаборатория. Обычно пробу приходится какое-то время хранить.

Для минимизации ошибки пробу для определения CO_2 следует отбирать со всеми предосторожностями, исключая перемешивание отбираемой воды с атмосферным воздухом, т. е. с теми же предосторожностями, какие соблюдаются при отборе проб на кислород. Вода набирается до верха горлышка (с мениском) и, в отличие от кислорода, сразу же осторожно закрывается хорошо притертой пробочкой. Определение следует проводить как можно скорее, пробу до этого хранят в холодильнике.

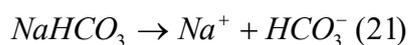
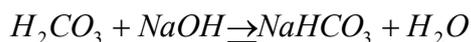
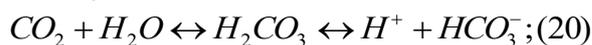
Двуокись углерода находится в воде преимущественно в виде растворенных молекул (CO_2). Однако около 1% общего количества углекислого газа вступает во взаимодействие с водой, образуя слабую угольную кислоту (H_2CO_3), поэтому отдельно определить CO_2 невозможно: в процессе анализа оттитровывается не только углекислый газ, но и вся сумма ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$). В этой сумме безусловно доминирует свободный углекислый газ, поэтому *некорректно* называть ее «свободной углекислотой» (как это иногда делается), следует

употреблять один из следующих терминов: «углекислый газ» («свободный углекислый газ»), «двуокись углерода» («свободная двуокись углерода»), CO_2 .

Если в воде практически отсутствует углекислый газ, в ней могут накапливаться карбонаты (анионы CO_3^{2-}), которые в присутствии CO_2 превращаются в бикарбонаты:



Принцип определения содержания в воде ($CO_2+H_2CO_3$) основан на том, что при титровании пробы раствором NaOH (или Na_2CO_3) происходит переход CO_2 в HCO_3^- по схеме:



Раствор NaOH может быть заменен раствором Na_2CO_3 , тогда



При титровании щелочью в пробе происходит увеличение pH. Когда весь углекислый газ будет переведен в HCO_3^- , величина pH станет равной 8,4. Этот момент можно определить, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Бесцветный при более низких значениях pH, фенолфталеин при pH более 8,37 приобретает слабо-розовую окраску. Следовательно, появление розовой окраски в титруемом растворе (в присутствии фенолфталеина) свидетельствует о конце титрования. При этом количество раствора NaOH (или Na_2CO_3), пошедшее на титрование, будет эквивалентно количеству CO_2 , содержащемуся в пробе, а $1 \text{ см}^3 \text{ } 0,01 \text{ N}$ раствора NaOH (или Na_2CO_3) эквивалентен $44 \text{ г}/(1*100*1000)=0,44 \text{ мг } CO_2$.

Если после добавления в склянку с исследуемой водой фенолфталеина раствор сразу, до титрования, окрасится в розовый цвет, это значит, что в воде присутствуют не CO_2 , а ионы CO_3^{2-} (pH более 8,37). В этом случае пробу следует титровать раствором HCl до исчезновения розовой окраски.

Иными словами, CO_2 , и CO_3^{2-} не могут присутствовать в пробе одновременно.

Следует учитывать, что конец титрования в этом анализе, как и в работе № 6 (по тем же причинам) обозначить четко невозможно (понятие «слабо-розовая окраска» весьма расплывчато). В любом случае, проба оказывается в той или иной мере перетитрованной. Следовательно, даже если раствор NaOH (или Na_2CO_3) приготовлен из фиксаля, обязательно нужно определять поправку к титру – она учтет эту объективную ошибку титрования. При определении поправки интенсивность слабо-розовой окраски в конце титрования должна точно соответствовать интенсивности окраски, появившейся при титровании самой пробы.

Ход определения CO_2

1. Отбирают пробу в тонкостенную склянку до метки (для повышения точности определения можно отобрать воду еще в одну такую же склянку).

2. Добавляют 1 см³ 0,1%-го раствора фенолфталеина (для этого можно использовать одноразовый медицинский шприц) и круговыми движениями перемешивают пробу.

Если в воде присутствует CO₂, (рН менее 8,37), исследуемая вода останется бесцветной.

3. Титруют пробу в этой же склянке 0,01 N раствором NaOH (или Na₂CO₃) до появления хорошо заметной слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. При этом *перемешивают пробу осторожными круговыми движениями (не взбалтывая)*, чтобы избежать растворения в ней углекислого газа из воздуха.

4. Оттитрованную пробу оставляют на белом фоне.

5. Добавляют фенолфталеин во вторую склянку и из бюретки в нее сразу добавляют объем раствора NaOH (или Na₂CO₃), несколько меньший объема, пошедшего на титрование жидкости в первой склянке. Затем дотитровывают пробу до устойчивого слабо-розового цвета, сравнивая окраску с оттитрованной пробой в первой склянке. Расхождение в результатах титрования не должно превышать 0,05 см³ раствора NaOH (или Na₂CO₃). Для вычисления результатов берут среднее из двух значений.

Определение поправки к концентрации раствора (титру) NaOH (или Na₂CO₃)

1. Вводят в колбу для титрования *точно* 10 см³ *точно* 0,01 N раствора HCl (или раствора HCl с известной поправкой).

2. Добавляют 1 см³ 0,1%-го раствора фенолфталеина.

3. Доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой, *не содержащей* CO₂ (в противном случае, раствор *не разбавляют*).

4. Титруют раствором NaOH (или Na₂CO₃), постоянно сравнивая окраску с оттитрованной ранее пробой, до появления устойчивой слабо-розовой окраски (не исчезающей в течение 1 мин.) *точно* такой же интенсивности, что и в пробе.

5. Записывают результаты на бланк (Приложение 2) и *дают на подпись преподавателю*.

Ход определения карбонатов (CO₃²⁻)

1. Отбирают 100 см³ пробы в колбу для титрования

2. Добавляют 1 см³ 0,1%-го раствора фенолфталеина (для этого можно использовать одноразовый медицинский шприц) и круговыми движениями перемешивают пробу.

Если в воде присутствует CO₃²⁻ (рН более 8,37), исследуемая вода порозовеет.

3. Титруют пробу 0,01 N раствором HCl до полного обесцвечивания (от одной капли). Раствор HCl следует добавлять осторожно, перемешивая пробу круговыми движениями (не взбалтывая), чтобы избежать растворения в ней углекислого газа из воздуха.

Если раствор HCl приготовлен из фиксаля, поправку к титру можно не определять.

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) NaOH (или Na₂CO₃)

Поправку, округляя до 0,01, рассчитывают по формуле 5, где n – количество см³ раствора NaOH (или Na₂CO₃), пошедшее на титрование 10 см³ 0,01 N раствора HCl.

Расчет содержания CO₂

Концентрацию CO₂ рассчитывают по формуле

$$CO_2 = AKT \times 1000 / V, \text{ мг/дм}^3, \text{ мл/дм}^3, \quad \text{Формула 12}$$

где

A – количество см³ раствора NaOH (или Na₂CO₃), пошедшее на титрование исследуемой воды, см³;

K – поправка к нормальности раствора NaOH (или Na₂CO₃);

T – количество мг (мл) CO₂, эквивалентное 1 см³ 0,01 N раствора NaOH (или Na₂CO₃);

$T = 0,44$ мг (0,224 мл);

V – объем пробы, см³.

Результаты расчета следует округлить: до 0,01 мг/дм³; до 0,01 мл/дм³.

Расчет содержания карбонатов CO₃²⁻

1. Концентрацию CO₃²⁻ в мг/дм³ рассчитывают по той же формуле 12, но T – количество мг CO₃²⁻, эквивалентное 1 см³ 0,01 N раствора HCl; $T = 0,22$ мг ($44 / [2 \cdot 100 \cdot 1000]$, т. к. для выделения 1 молекулы CO₂ затрачивается 2 молекулы HCl).

2. Концентрацию CO₃²⁻ в мг·эquiv./дм³ рассчитывают по формуле

$$CO_3^{2-} = AKN \times 1000 / V, \text{ мг} \cdot \text{эquiv.} / \text{дм}^3, \quad \text{Формула 13}$$

где

N – нормальность раствора HCl.

$K = 1$, так как раствор HCl приготовлен из фиксанала.

Для перехода к молярности (ммоль/дм³) полученный по формуле 13 результат делят на 2 (учитывая валентность CO₃²⁻).

Результаты расчета следует округлить до 0,001 мг·эquiv./дм³, 0,001 (ммоль/дм³), 0,01 мг/дм³.

Форма предоставления отчетных материалов

Представляется в той же форме, что и в работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. Каков принцип определения содержания CO₂ в воде?
2. После добавления в пробу фенолфталеина она осталась бесцветной (порозовела) – о чем это говорит?
3. Как рассчитать количества свободной двуокиси углерода и карбонатов в воде?

Лабораторная работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ИОНОВ (HCO_3^{1-})

Цель работы – получить навык определения щелочности воды и содержания в воде гидрокарбонатов.

Реактивы и растворы

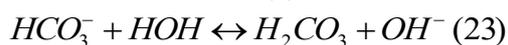
1. Раствор HCl 0,01 N (готовят из фиксалялов); можно пользоваться растворами с большей концентрацией, например 0,02 N; 0,05 N.
2. Раствор метилоранжа 0,1%-й.

Приборы и посуда

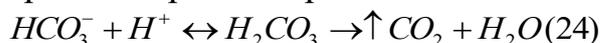
1. Колбы для титрования пробы на 250-300 cm^3 (по числу проб плюс одна);
2. Капельница для раствора метилоранжа;
3. Бurette для титрования вместимостью 25 или 50 cm^3 ;
4. Мерный цилиндр на 100 cm^3 .

Принцип определения

Ионы HCO_3^- в природной воде образуются, в основном, при диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, причем при увеличении HCO_3^- увеличивается рН среды. Это происходит потому, что при гидролизе HCO_3^- происходит накопление в воде анионов OH^- :



Определение бикарбонатов (гидрокарбонатов) основано на титровании воды, содержащей эти анионы, раствором кислоты в присутствии индикатора метилоранжа. Процесс протекает по схеме



Если в воде присутствуют карбонаты (анионы CO_3^{2-}), одновременно происходит реакция



Кроме солей угольной кислоты, в воде присутствуют также соли других слабых кислот (кремниевой, гумусовой и др.), которые оттитровываются при титровании воды кислотой. Следовательно, рассматриваемый метод учитывает анионы всех слабых кислот, что дает возможность определить общую щелочность воды (*Alk* – от англ. Alkalinity – щелочность). Название «щелочность» объясняется способностью воды нейтрализовать кислоту. Она выражает избыток сильных оснований над сильными кислотами в эквивалентном выражении. Вместе с тем сильные основания эквивалентны анионам слабых кислот. В пресной воде растворена преимущественно угольная кислота, поэтому *Alk* – показатель содержания, прежде всего, карбонатных и гидрокарбонатных ионов (в $\text{mg}\cdot\text{экв.}/\text{дм}^3$), обуславливающих карбонатную щелочность. Карбонатную и общую щелочность из-за незначительной разницы обычно объединяют.

При титровании пробы кислотой происходит уменьшение рН. Когда все гидрокарбонаты (и карбонаты) будут израсходованы, величина рН станет равной 4,47. Этот момент можно определить, используя в качестве индикатора метилоранж. Желтый при более высоких значениях рН, метилоранж при рН = 4,47 и менее приобретает розовую окраску. Следовательно, переход желтого цвета в

розовый в титруемом растворе (в присутствии метилоранжа) свидетельствует о конце титрования. При этом количество раствора HCl, пошедшее на титрование, будет эквивалентно величине Alk.

Умножив величину Alk на молекулярную массу (эквивалент) HCO_3^{1-} , получим концентрацию гидрокарбонатов в мг/дм³.

Ход определения

1. Отбирают 100 см³ пробы в колбу для титрования.
2. Добавляют 3-5 капель 0,1% раствора метилоранжа (проба становится желтой).
3. Титруют раствором соляной кислоты до перехода желтого цвета в розовый.

В процессе титрования иногда через титруемый раствор продувают воздух, лишенный CO₂, так как углекислый газ, увеличивая кислотность среды, несколько уменьшает щелочность. Если анализ выполнен без продувания пробы воздухом, в расчетную формулу вводят коэффициент 1,04, т. е. увеличивают полученную величину щелочности на 4 %.

Конец реакции обозначен не совсем четко (отчетливый переход к розовому цвету происходит не от одной капли), поэтому его определяют методом последовательного приближения:

Титруют до первых признаков розового цвета – снимают и запоминают (или записывают) отсчет по бюретке,

4. Добавляют 1-2 капли, внимательно следя за изменением цвета – вновь снимают отсчет, и так далее, до тех пор, *пока цвет не перестанет меняться*. Если при добавлении очередной капли цвет *не* изменился, берут *предыдущий* отсчет. При титровании серии проб удобно первую пробу оттитровать с избытком (предварительно записав правильный результат), чтобы получить *эталон* розового цвета.

Иногда эталон готовят иным способом. В колбу приливают 100 см³ дистиллированной воды, 3-5 капель 0,1% раствора метилоранжа. Через стеклянную трубочку, погруженную в воду, насыщают ее CO₂, продувая через трубочку воздух (со стороны рта на конец трубочки следует положить вату) до тех пор, пока цвет раствора не приобретет розоватый оттенок. До цвета эталонного раствора дотитровывают испытуемую воду.

5. Записывают на бланк (Приложения 2) результат титрования и дают его преподавателю не подпись.

Определяя этим методом *гидрокарбонаты*, следует от полученной величины щелочности воды в ммоль/дм³ (мг экв./дм³) вычесть количество карбонатов, также выраженное в ммоль/дм³ (мг·экв./дм³).

Вычисление результатов

Щелочность воды (Alk) вычисляют в мг·экв./дм³ по формуле

$$Alk = \frac{ANK \times 1,04 \times 1000}{V},$$

Формула 14

где

A – количество мл раствора HCl , пошедшее на титрование исследуемой воды, см^3 ;

K – поправка к нормальности раствора HCl , $K=1$;

N – нормальность раствора HCl ;

V – объем пробы, см^3 .

Концентрацию гидрокарбонатов, если в воде были обнаружены карбонаты, рассчитывают по формуле

$$\text{HCO}_3^- = 61(\text{Alk мг экв./дм}^3 - \text{CO}_3^{2-} \text{ мг экв./дм}^3), \text{ мг/дм}^3, \quad \text{Формула 15}$$

где

61 – молярная масса эквивалента HCO_3^-

При отсутствии карбонатов содержание гидрокарбонатов равно

$$\text{HCO}_3^- = 61 \times \text{Alk мг экв./дм}^3, \text{ мг/дм}^3, \quad \text{Формула 16}$$

В литературе щелочность часто переводят в так называемую карбонатную жесткость, выражаемую в немецких градусах ($^{\circ}\text{Нем}$). Для этого величину щелочности в мг экв./дм^3 умножают на коэффициент 2,8.

Результаты следует округлить: до 0,001 $\text{мг} \cdot \text{экв./дм}^3$, 0,001 ммоль/дм^3 , до 0,1 мг/дм^3 ; до 0,1 $^{\circ}\text{Нем}$.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое щелочность воды?
2. В чем заключается принцип определения щелочности воды и содержания в воде гидрокарбонатных ионов?
3. Каков порядок определения щелочности воды?
4. Как рассчитать щелочность воды?
5. Как рассчитать концентрацию гидрокарбонатных ионов в воде?

Лабораторная работа № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы – получить навык определения общей жесткости воды.

Реактивы и растворы

1. Раствор трилона Б (двузамещенной натриевой соли четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - 0,02 N ;

Готовят из фиксаналов. При отсутствии фиксаналов 3,72 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 дм^3 , постепенно доведя общий объем раствора до метки.

2. Буферный раствор;

Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды 20 г NH_4Cl , добавляют 100 мл концентрированного раствора NH_4OH и дистиллированной водой доводят общий объем до 1 дм³.

3. *Раствор индикатора (хромогена черного);*

0,5 г индикатора Е1-00 растворяют в 10 см³ буферного раствора и доводят общий объем до 100 см³ этиловым спиртом.

4. *Раствор сернокислого магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - 0,02 N (точно!). Желательно готовить из фиксаля.*

Приборы и посуда

1. *Колбы для титрования пробы на 250 - 300 см³ (по числу проб плюс одна).*

2. *Пипетки:*

на 5 см³ для буферного раствора – 1 шт.;

на 10 см³ для раствора MgSO_4 – 1 шт.

3. *Капельница для хромогена черного.*

4. *Мерный цилиндр на 100 см³ для отбора проб воды.*

5. *Бюретка для титрования.*

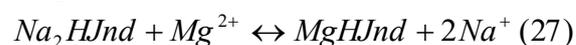
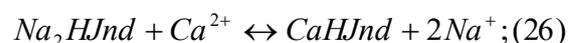
6. *Магнитная мешалка.*

Принцип определения

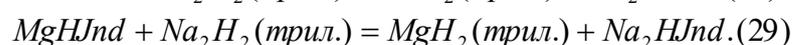
Общая жесткость воды показывает содержание в ней катионов двухвалентных щелочноземельных металлов (кальция и магния).

Количество кальция и магния, эквивалентное количеству карбонатов и гидрокарбонатов в воде, называют *карбонатной жесткостью*. *Общая жесткость* отражает количество катионов щелочноземельных металлов, эквивалентное анионам минеральных кислот: хлорид-, сульфат-, нитрат-ионам и др. Разность между общей и карбонатной жесткостью - *некарбонатная жесткость*

Одним из самых распространенных методов определения общей жесткости является метод объемный трилонометрический. Для этого доводят аммиачным буфером рН пробы до 10 и добавляют раствор индикатора (хромогена черного). Происходит образование комплексов индикатора с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Вначале в соединение вступает кальций, как более активный, затем магний:



Комплекс магния с индикатором имеет яркую красновато-малиновую окраску, вследствие чего после добавления индикатора весь раствор окрашивается в красновато-малиновый цвет. При титровании пробы раствором трилона Б происходит переход катионов кальция и магния из комплексов с индикатором в комплексы с трилоном Б (поскольку комплексы Ca^{2+} и Mg^{2+} с индикатором более диссоциированы, чем комплексы этих катионов с трилоном):



По мере титрования индикатор восстанавливается, изменяя рН среды. Хромоген черный при разных значениях рН имеет разную окраску:



Вследствие этого титруемый раствор в эквивалентной точке (т. е. когда произойдет полная замена комплексов) меняет окраску на голубую, что дает возможность рассчитать величину жесткости.

При применении этого метода следует иметь в виду, что некоторые металлы (железо, алюминий при их содержанием в воде более 20 мг/дм³; медь при ее содержании более 0,3 мг/дм³), мешают определению, создавая нерезкий переход окраски в конце титрования. Для устранения влияния меди перед определением в воду добавляют 1 см³ 2 %-го раствора Na₂S.

Ход определения

1. Отбирают 100 см³ пробы в колбу для титрования (при жесткости более 5 мг экв./дм³ объем проб уменьшают до 50 см³, доводя объем до 100 см³ дистиллированной водой).

2. Прибавляют 5 см³ буферного раствора.

3. Добавляют 10 капель хромогена черного (проба приобретает яркий красновато-малиновый или винно-красный цвет).

4. Титруют раствором трилона Б до перехода красновато-малиновой (винно-красной) окраски в голубую. Титровать следует *медленно*, постоянно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. *В конце титрования* (т. е. когда начнется постепенный переход к голубому цвету) раствор трилона Б *добавляют по каплям с паузами в 10-15 с.* Резкого (от одной капли) перехода к голубому цвету обычно не происходит, поэтому применяют метод последовательного приближения, описанный в лабораторной работе № 6.

5. Записывают на бланк (Приложение 2) результаты титрования.

Определение поправки к нормальности раствора трилона Б

1. *Точно* 10 см³ 0,02 N раствора сернокислого магния помещают в колбу для титрования.

2. Доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой.

3. Добавляют 5 см³ буферного раствора.

4. Добавляют 10 капель индикатора хромогена черного.

5. Титруют раствором трилона Б до перехода красновато-малиновой окраски в голубую. Конец реакции определяют последовательным приближением.

6. Записывают результаты на бланк и *дают на подпись преподавателю.*

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) трилона Б

Поправку, округляя до 0,01, рассчитывают по формуле 5, где n – количество см³ (мл) раствора трилона Б, пошедшее на титрование 10 см³ 0,02 N раствора сернокислого магния.

Расчет величины общей жесткости

Величину общей жесткости (Ca²⁺ + Mg²⁺) в мг·экв./дм³ вычисляют по формуле:

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} = ANK \times 1000 / V,$$

Формула 17

где

A – количество раствора трилона Б, пошедшее на титрование пробы,

N – нормальность раствора трилона Б;

K – поправка к нормальности раствора трилона Б;

V – объем пробы, см³.

Для перехода к *молярной концентрации* (ммоль/дм³) полученный результат в мг·экв./дм³ делят на 2 (учитывая валентность Ca²⁺ и Mg²⁺).

Для выражения общей жесткости в *немецких градусах* следует иметь в виду, что 1 немецкий градус (°Нем.) соответствуют 10 мг СаО, а 1 мг·экв./дм³ жесткости соответствует 1 мг·экв. СаО/10, т. е., (28 мг·1)/10 мг=2,8 °Нем. Следовательно, для выражения общей жесткости в *немецких градусах* следует результат в мг·экв./дм³ умножить на 2,8.

Результаты округляют до 0,001 моль/дм³, 0,001 мг·экв./дм³, 0,1 °Нем.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое общая жесткость воды?
2. В каких единицах выражают величину общей жесткости?
3. На чем основан принцип определения общей жесткости воды тригонометрическим методом?
4. Как определить поправку к титру раствора трилона Б?

Лабораторная работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ (Ca²⁺) И МАГНИЯ (Mg²⁺) В ВОДЕ

Цель работы – получить навык определения содержания катионов кальция и магния в воде.

Реактивы и растворы

1. *Раствор трилона Б* (двузамещенной натриевой соли четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты – Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·2H₂O) – 0,02 N.

Готовят из фиксаналов. При отсутствии фиксаналов 3,72 г Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·2H₂O растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 дм³, постепенно доводя общий объем раствора до метки.

2. *Раствор NaOH* – 2 N (для его приготовления 80 г химически чистого NaOH растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды).

3. *Сухая смесь индикатора* (0,5 г мурексида и 9,5 г NaCl тщательно растирают в ступке и хранят в склянке с притертой пробкой).

Приборы и посуда

1. *Колбы для титрования пробы* на 250-300 см³ (по числу проб плюс одна).

2. *Пипетки:*

на 2 см³ для раствора NaOH – 1 шт.

3. *Мерный цилиндр* на 100 см³ для отбора проб воды.

4. Бюретка на 25 см³.

5. Магнитная мешалка.

Принцип определения

Принцип определения содержания кальция в воде и величины общей жесткости воды одинаков, только используют другой индикатор – мурексид (пурпурат аммония). Этот индикатор в комплексе с кальцием имеет насыщенно-малиновую окраску, а его свободная форма в щелочной среде – фиолетовую. Следовательно, при добавлении в пробу мурексида она окрашивается в насыщенно-малиновый цвет. При титровании пробы раствором трилона Б происходит переход катионов кальция из комплексов с индикатором в комплексы с трилоном Б, и в эквивалентной точке (т. е. когда все катионы кальция перейдут в комплексы с трилоном Б) произойдет переход окраски из малиновой в фиолетовую.

Ход определения

1. Отбирают 100 см³ пробы в колбу для титрования (при концентрации Ca²⁺ более 2,5 ммоль/дм³ объем пробы уменьшают до 50-25 см³, доводя объем до 100 см³ дистиллированной водой).

2. Вносят 2 см³ 2 N раствора NaOH.

3. Прибавляют 30 мг сухой смеси индикатора (проба приобретает насыщенно-малиновый цвет).

4. Титруют раствором трилона Б до перехода насыщенно-малиновой окраски в фиолетовую. Титровать следует *медленно*, интенсивно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Резкого (от одной капли) перехода к фиолетовому цвету обычно не происходит, поэтому применяют метод последовательного приближения, описанный в лабораторной работе № 11.

5. Записывают на бланк результаты титрования.

Вычисление результатов

Содержание ионов Ca²⁺ в исследуемой воде вычисляют в мг·эquiv./дм³ по формуле

$$Ca^{2+} = ANK \times 1000 / V ,$$

Формула 18

где

A – количество раствора трилона Б, пошедшее на титрование пробы, см³;

N – нормальность раствора трилона Б;

K – поправка к нормальности раствора трилона Б, найденная при определении жесткости воды;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Для перехода от мг·эquiv./дм³ к ммоль/дм³ полученный по формуле 18 результат следует разделить на 2 (учитывая валентность Ca²⁺).

Чтобы рассчитать массовую концентрацию Ca²⁺ (в мг/дм³), результат, полученный по формуле 18, следует умножить на величину 20,04 мг, что соответствует 1 мг·эquiv. Ca²⁺.

Концентрацию Mg^{2+} в воде рассчитывают как разность между величиной общей жесткости и концентрацией Ca^{2+} в мг·эquiv./дм³. Массовую концентрацию Mg^{2+} находят умножением результата, выраженного в мг·эquiv./дм³, на 12,16, что соответствует 1 мг·эquiv. Mg^{2+} .

Результаты округляют до 0,001 мг·эquiv./дм³, 0,001 ммоль/дм³ и 0,1 мг/дм³ (точность этого метода равна $\pm 1\%$).

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан принцип определения Ca^{2+} в воде?
2. Как определить количество Mg^{2+} , содержащегося в воде?
3. В каких единицах вычисляют количество Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в воде?

Лабораторная работа № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДЕ

Цель работы – получение навыка определения хлоридов в пресной воде аргентометрическим методом.

Реактивы и растворы

1. *Раствор азотнокислого серебра ($AgNO_3$)*, 1 см³ которого осаждает 1 мг Cl^- (для его приготовления 4,791 г кристаллического азотно-кислого серебра растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1 дм³, доводя общий объем точно до метки).

2. *Раствор хромовокислого калия (K_2CrO_4)* – 10%-ный, не содержащий хлоридов (для его приготовления 100 г K_2CrO_4 растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют несколько капель $AgNO_3$ до появления красновато-бурого осадка; дают раствору отстояться, затем фильтруют и доводят объем дистиллированной водой в мерной колбе на 1 дм³ точно до метки).

3. *Раствор хлористого натрия ($NaCl$)*, 1 см³ которого содержит точно 1 мг Cl^- (для его приготовления навеску, равную 1,6486 г химически чистого $NaCl$, растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1 дм³, доводя объем точно до метки).

Приборы и посуда

1. *Колбы для титрования пробы* на 250-300 см³ (по числу проб плюс одна).

2. *Пипетки:*

на 1 см³ для раствора K_2CrO_4 – 1 шт.;

на 10 см³ для раствора $NaCl$ – 1 шт.

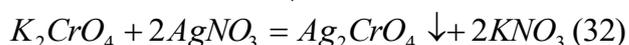
3. *Бюретка* на 25 см³.

4. *Мерный цилиндр* на 100 см³ для отбора проб воды.

5. *Магнитная мешалка.*

Принцип определения

Определение хлоридов в пресной воде объемным аргентометрическим методом основано на осаждении анионов хлора раствором азотнокислого серебра при титровании. В качестве индикатора применяют раствор хромовокислого калия. Химическую сущность происходящего можно показать так:



При добавлении в пробу индикатора K_2CrO_4 раствор приобретает лимонно-желтую окраску, которая сохраняется до тех пор, пока в ней остаются хлориды (уравнение 31). Следующая после этого капля $AgNO_3$ вступит в реакцию с K_2CrO_4 , образуя Ag_2CrO_4 (формула 32) – цвет раствора от лимонно-желтого начнет переходить к красноватому. Конец титрования определяют по появлению красноватого оттенка, не исчезающего при взбалтывании. Следует учитывать, что конец титрования в этом анализе, как и в лабораторной работе № 8 (по тем же причинам) обозначить четко невозможно (понятие «красноватая окраска» весьма расплывчато). В любом случае, проба оказывается в той или иной мере перетитрованной. Следовательно, даже если раствор приготовлен из фиксанала, обязательно нужно определять поправку к титру – она учтет эту объективную ошибку титрования. При определении поправки красноватый оттенок в конце титрования должен точно соответствовать тому, который был при титровании самой пробы.

Принцип определения хлорности и солености *морской* воды аналогичен принципу определения хлоридов в пресной воде. Однако в технике определения хлорности морской воды есть много существенных отличий. Для определения хлорности готовят раствор азотнокислого серебра такой концентрации, чтобы отсчет по бюретке при титровании морской воды примерно соответствовал величине хлорности. Например, для воды с нормальной (35‰) соленостью, хлорность которой равна 19,38‰ (уд. вес 1,02674), концентрация азотнокислого серебра составит

$$(4,791 \times 15 \times 1,02674) / 2 = 36,92 \text{ г} / \text{дм}^3, \quad (33)$$

где 4,791 – количество $AgNO_3$, осаждающее 1 г хлора, при условии, что на титрование берется 15 см³ морской воды.

Для приготовления 1 дм³ раствора готовят навеску $AgNO_3$ в количестве 37,1 г, учитывая наличие примесей в соли $AgNO_3$, которая выпускается промышленностью.

При определении хлорности морской воды применяют особые бюретки и пипетки. Эти бюретки отличаются от обычных наличием приспособлений для автоматического заполнения и установления раствора на нулевом делении. Бюретки выпускают нескольких типов для определения различной хлорности.

Пипетки применяют автоматические, одинаковой вместимости – 15 см³. Пробу объемом 15 см³ помещают в специальную титровальную с толстым овальным дном рюмку вместимостью около 300 см³. При титровании пробу тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Для проверки титра раствора азотнокислого серебра и определения хлорности в испытуемой воде необходимо в одинаковых с пробой условиях оттитровывать пробу морской воды с точно известной величиной хлорности (так называемой «нормальной» водой). Нормальная вода – это океаническая вода, хлорность которой точно определена и соответствует средней солености воды океана (35‰). Нормальную морскую воду выпускают в стеклянных запаянных баллончиках вместимостью 250 см³, на этикетке которых указана точная величина хлорности.

Ход определения

1. В колбу для титрования отбирают 100 см³ исследуемой воды (если вода с большой мутностью, ее фильтруют).

2. Добавляют 1 см³ 10%-кого раствора K₂CrO₄.

3. Титруют раствором AgNO₃ при постоянном перемешивании до появления устойчивого красноватого оттенка. Оставляют пробу на белом фоне.

Примечание: все отходы при промывке бюретки и титровании проб сливают в специальную посуду для сбора AgNO₃.

Определение поправки к нормальности раствора AgNO₃

1. Точно 10 см³ раствора NaCl помещают в колбу для титрования.

2. Доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой.

3. Прибавляют 0,5 см³ 10%-ного раствора K₂CrO₄.

4. Титруют раствором AgNO₃ до устойчивого перехода лимонно-желтой окраски в красноватую, сопоставляя этот оттенок с окраской ранее оттитрованной пробы. Конец реакции определяют последовательным приближением.

5. Записывают результаты на бланк и *дают на подпись преподавателю.*

Вычисление результатов

Расчет поправки к концентрации раствора (титру) AgNO₃

Поправку, округляя ее до 0,01, рассчитывают по формуле 5, где n – количество см³ раствора AgNO₃, пошедшее на титрование 10 см³ раствора NaCl.

Расчет содержания хлоридов в пресной воде

Содержание анионов хлора в пресной воде определяют по формуле

$$Cl^- = 1 \times AK \times 1000 / V \text{ мг / дм}^3,$$

Формула 19

где

A – количество раствора AgNO₃, пошедшее на титрование пробы, см³,

l – количество Cl⁻, которое осаждает 1 см³ раствора AgNO₃ при титровании,

K – поправка к титру раствора AgNO₃,

V – объем пробы, взятый для анализа мл (см³).

Для выражения результатов в ммоль/дм³ (мг·экв./дм³) полученную массовую концентрацию (мг/дм³) делят на 35,445 мг.

Результаты расчета следует округлить до 0,001 мг·экв./дм³, 0,001 ммоль/дм³ и 0,1 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 3.

Вопросы для самопроверки

1. В каких единицах выражают содержание хлоридов?
2. На чем основан принцип определения содержания хлоридов объемным аргентометрическим методом?

Лабораторная работа № 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – получение общих сведений об определении биогенных веществ колориметрическим методом.

Реактивы и растворы

1. *Основной* стандартный раствор с известной довольно высокой концентрацией определяемого вещества.
2. *Рабочий* стандартный раствор, приготовленный путем разведения основного в несколько раз.
3. *Набор реактивов, специфичных для каждого определения.*

Приборы и посуда

1. Колбы на 250-300 см³,
2. Мерные цилиндры на 50 (при работе с ФЭК или спектрофотометром) или 100 см³ (при визуальном колориметрировании в парных цилиндрах),
3. Пипетки:
на 1 см³ - 2 – 3 шт.;
на 2 см³ - 2 – 3 шт.;
на 5 см³ - 2 – 3 шт.;
на 10 см³ – 2 – 3 шт.
4. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (ФЭК) или *колориметрические цилиндры* (Несслера или Генера, из бесцветного стекла, с плоским дном, с делениями через 1 см³).

Принцип определения

Колориметрический метод основан на следующих положениях.

Определяемые вещества, реагируя с добавленными в раствор реактивами, образуют окрашенные соединения. При малых концентрациях интенсивность развивающейся окраски прямо пропорциональна концентрации вещества. Следовательно, если сравнить (*визуально* или с помощью *фотоэлектроколориметра*) интенсивность окраски пробы и раствора с известной концентрацией определяемого вещества (стандартным или градуировочным раствором), в который добавлены те же реактивы, можно рассчитать концентрацию интересующего нас вещества.

Колориметрировать *визуально* можно двумя способами.

Создавая *подробную градуировочную шкалу* и *подбирая* градуировочный раствор (эталон), наиболее близко соответствующий окраске пробы. Концентрация определяемого вещества в пробе ($C_{пр.}$) при этом будет соответствовать

концентрации эталона ($C_{эм}$) – при полном совпадении интенсивности окраски, или находится посередине между двумя близкими по цвету эталонами;

В *парных* колориметрических цилиндрах (Несслера или Генера) – *уравнивания* видимую интенсивность окраски при просматривании растворов в цилиндрах сверху вниз на белом фоне путем *уменьшения высоты* столба жидкости в цилиндре с наиболее интенсивно окрашенным раствором. Высота столба (h) при этом будет *обратно пропорциональна* концентрации раствора (C мг/дм³), т. е.:

$$\frac{h_{эм}}{h_{пр}} = \frac{C_{пр}}{C_{эм}} \quad \text{Формула 20}$$

Отсюда

$$C_{пр} = \frac{C_{эм} h_{эм}}{h_{пр}} \quad \text{Формула 21}$$

Колориметрирование в *парных цилиндрах* обычно дает более точные результаты, чем простой подбор эталона из градуировочной шкалы.

Для приготовления градуировочных растворов (при любом способе колориметрирования) используют *стандартные* растворы определяемого вещества. При этом вначале готовят *основной* раствор с довольно высокой концентрацией данного вещества. Непосредственно перед определением из основного путем его разведения в несколько раз готовят *рабочий* раствор. Для этого заданный объем (в см³) *основного* раствора ($n_{ор}$) определяемого вещества (иногда, при больших концентрациях определяемого вещества, используют основной раствор) помещают в *мерную колбу* на 100 см³ и доводят дистиллированной водой до объема пробы (50 или 100 дм³).

Для приготовления градуировочного раствора (эталона) в *мерную колбу* отмеривают нужное количество см³ ($n_{пр}$) стандартного рабочего раствора и доливают дистиллированную воду до нужного объема (50 или 100 дм³).

Очевидно, что *количество исследуемого вещества, внесенного в раствор сравнения* (n мг), легко рассчитать, умножив концентрацию рабочего раствора, выраженную в мг/см³ ($c_{пр}$), на количество внесенных см³ ($n_{пр}$): $n = c_{пр} n_{пр}$, мг.

Исходя из этого, можно рассчитать *концентрацию* приготовленного *градуировочного раствора* в мг/дм³ ($C_{эт}$):

$$C_{эм} = n \times 1000 / V, \quad \text{Формула 22}$$

где

V – объем градуировочного раствора, см³

Объединяя формулы 21, 22 получают *расчетную формулу* (в мг/дм³) *колориметрического метода*:

$$C_{\text{пробы}} = \frac{c_{\text{pp}} n_{\text{pp}} h_{\text{эм}} 1000}{V_{\text{np}} h_{\text{np}}},$$

Формула 23

Правила работы с *фотоэлектроколориметрами* даются в паспорте прибора. Тем не менее, независимо от марки прибора, обязательно готовят градуировочную шкалу, с помощью которой строят *калибровочный (градуировочный) график*. Для получения более точных и объективных показателей градуировочный график строят методом наименьших квадратов (Рисунок 28).

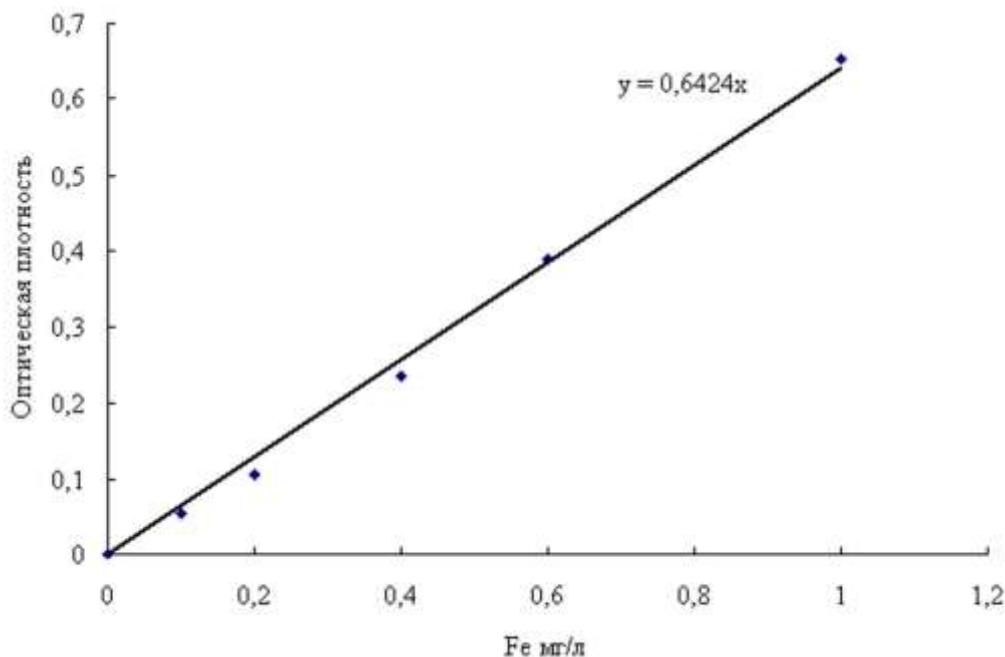


Рисунок 28 – Градуировочный (калибровочный) график

При колориметрировании любым способом готовят так называемую *холодную пробу*. Это дистиллированная вода с теми же реактивами, которые используются для приготовления шкалы сравнения и исследуемой пробы. Холодная проба необходима, чтобы узнать, не содержит ли дистиллированная вода определяемое вещество, и, если содержит, тем или иным образом учесть его.

Ход определения

Приготовление градуировочного раствора (эталона)

1. Нужно количество рабочего стандартного раствора ($n \text{ см}^3$) отмеривают в *мерную колбу* (или в мерный цилиндр) на 50 (при работе на ФЭК или любом другом приборе) или 100 (при визуальном колориметрировании) см^3 .
2. Добавляют дистиллированную воду до нужного объема (до метки).
3. Плавными движениями (слегка наклоняя колбу), не взбалтывая, перемешивают ее содержимое.
4. Переливают (для удобства работы) полученный раствор в обычную колбу (плоскодонную или коническую), 2-3 раза ополаскивая мерную колбу *этим раствором*, чтобы на ее стенках не осталось стандартного раствора.

5. Ставят колбу на белый фон.

6. Для приготовления градуировочной *шкалы*, состоящей из нескольких растворов сравнения (эталонов) в мерные колбы отбирают последовательно (0,1); 0,5; 1,0; 2,0; (4,0); 5,0; (6,0); 7,0; 10,0 $см^3$ (и др.) рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Приготовление холостой пробы

Отбирают столько же дистиллированной воды в *такую же* колбу. Ставят колбу на белый фон рядом с первой (первыми – при приготовлении шкалы сравнения).

Приготовление исследуемой пробы

Отбирают столько же исследуемой воды в *такую же* колбу. Ставят колбу на белый фон рядом с первыми.

Подготовка к колориметрированию

Во все колбы в нужном порядке вносят необходимые реактивы и тщательно круговыми движениями, не взбалтывая, перемешивают их содержимое. Ставят на белый фон.

Колориметрирование с использованием подробной шкалы сравнения

1. Выбирают из градуировочной шкалы эталон, наиболее близкий к пробе по интенсивности окраски.

2. Если окраска пробы совпадает с окраской одного из растворов шкалы, значит, они имеют одинаковую концентрацию ($C_{пр} = C_{эт}$).

3. Интенсивность окраски пробы может оказаться между двумя наиболее близкими по цвету эталонами. В этом случае и концентрация вещества в пробе будет средней между ними:

$$C_{пр} = (C_{эт1} + C_{эт2})/2, мг/дм^3 (мкг/дм^3), \quad \text{Формула 24}$$

Колориметрирование в парных цилиндрах

1. Просматривая на белом фоне колбы с растворами, выбирают эталон, наиболее близкий, но (желательно) окрашенный менее интенсивно, чем проба (чтобы при колориметрировании сливать пробу, не трогая эталон).

2. Переливают пробу и выбранный раствор сравнения в колориметрические цилиндры, оставляя пустые колбы рядом с соответствующими цилиндрами.

3. Становятся так, чтобы оба цилиндра были одинаково хорошо освещены. Цилиндры держат на белом фоне (в отдельных случаях, если не удастся избавиться от естественной окраски пробы, можно в качестве фона под эталон использовать «подложки», близкие по цвету к окраске исследуемой воды) одной рукой; другой рукой работают пипеткой (Рисунок 29).

4. В цилиндре с меньшей интенсивностью окраски должно быть ровно 100 $см^3$ раствора (излишки раствора сливают в колбу, в которой был этот раствор).

5. Из цилиндра с более интенсивной окраской (его для удобства работы целесообразно держать справа) пипеткой (на 10 $см^3$ или более) отбавляют рас-

твор, глядя в цилиндр сверху, до тех пор, пока не уравнивается видимая окраска в обоих цилиндрах (отбавляемый раствор сливают в колбу из-под этого раствора).

6. Снимают отсчет с точностью до 1 см³ и записывают его на бланк (Приложение 2).



Рисунок 29 – Положение рук во время колориметрирования проб в парных цилиндрах

7. Из того же цилиндра продолжают произвольно отбавлять раствор до тех пор, пока видимая окраска не станет отчетливо более светлой.

8. Пипеткой возвращают в цилиндр, отбавленный ранее раствор (по-прежнему просматривая пробу сверху вниз) до тех пор, пока не сравняется видимая сверху интенсивность окраски.

9. Снимают отсчет. Оба отсчета должны быть сходящимися.

Если отсчеты различаются более, чем на 3-5 см³, сливают весь образец обратно в цилиндр и повторяют операцию 4 (в этом случае, как правило, отсчеты сходятся). Записывают 2-й отсчет на бланк.

10. Вычисляют средний отсчет и по нему, используя формулу 23, рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

Колориметрирование наФЭК или спектрофотометре

1. Изучают правила работы с данным прибором, изложенные в паспорте к нему.

2. Расчерчивают таблицы по образцу табл. 9 и табл. 10. Если колориметрируют только одну пробу, табл. 10 можно не расчерчивать, предусмотрев в конце табл. 9 дополнительную строку для пробы.

Таблица 9 – Таблица для построения градуировочного (калибровочного) графика

№ цилиндра	Количество рабочего стандартного раствора, см ³ (n _{pp})	Количество внесенного вещества, мг (c _{pp} × n _{pp})	Полученная концентрация, мг/дм ³ (C _{эт})	Оптическая плотность (D)	D - D _{хол.пр}
1	0	0,000	0,000	0,000	
2	0,5				
3	1,0				
4	1,5				
5	2,0				

Таблица 10 – Результаты колориметрирования проб

Станция №	Горизонт, м	№ пробы	Оптическая плотность (D)	D _{пробы} - D _{хол.пробы}	Концентрация	
					мг/дм ³	мкг/дм ³
		1				
		2				

3. Готовят градуировочную шкалу и пробу, добавляя в них нужные реактивы.

4. Выбирают из табл. 11 необходимый для данного определения светофильтр.

Таблица 11 – Рекомендуемые светофильтры

Определяемое вещество	Светофильтр	
	Цвет	Длина волны, нм
PO ₄ ³⁻	Красный	670
NO ₂ ⁻ ,	Зеленый	540
NO ₃ ⁻	Синий	410
NH ₄ ⁺	Синий	440
SiO ₂	Синий	440
Fe ³⁺	Сине-зеленый	490

5. В зависимости от концентрации определяемого вещества в соответствии с правилами, приводимыми в паспорте к данному прибору, подбирают из набора кювету соответствующего размера (для определения концентрации биогенных веществ обычно пользуются кюветой с наибольшей рабочей длиной – 50 мм, но при больших концентрациях используют кюветы с меньшей рабочей длиной).

6. Проводят колориметрирование в полном соответствии с инструкцией к прибору.

7. Записи ведут в таблицах, расчерченных по образцам табл. 9 и 10 и дают их преподавателю на подпись.

8. По данным, выбираемым из табл. 9 (оптическая плотность и концентрация градуировочных растворов), строят калибровочный (градуировочный) график (Рисунок 28), чтобы убедиться в наличии прямой пропорциональной зависимости между величиной оптической плотности и концентрации определяемого вещества.

Ось абсцисс – концентрация определяемого вещества (C); *ось ординат* – оптическая плотность (D – D_{хол. пр.}), соответствующая этой концентрации (Рисунок 28).

Если пропорциональная зависимость не получена, шкалу переделывают и повторяют вновь операции 3-8.

9. Рассчитывают (если пропорциональная зависимость получена) калибровочный коэффициент по формуле (если колориметрирование осуществлялось на фоне холостой пробы):

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^2}{\sum_{i=1}^n D_i C_i}, \quad \text{Формула 25}$$

где

C – концентрация стандартных растворов, мг/дм³,

D – оптическая плотность соответствующих стандартных растворов.

Например, получен ряд величин оптической плотности $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ для соответствующих концентраций $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$. Тогда

$$K = \frac{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_i^2}{D_1 C_1 + D_2 C_2 + D_3 C_3 + D_n C_n}, \quad \text{Формула 26}$$

10. Рассчитывают результат по формуле:

$$X = K D_{пр}, \quad \text{Формула 27}$$

где

X – концентрация определяемого вещества;

K – калибровочный коэффициент;

$D_{пр}$ – оптическая плотность пробы.

Если колориметрирование осуществлялось на фоне *дистиллированной воды*, вместо D подставляют $D - D_{хол. пр.}$

Концентрацию определяемого вещества можно снять непосредственно с калибровочного графика по оптической плотности пробы, но он будет менее точный.

10. Заносят полученный результат в табл. 10 (или 9, если определялась только одна проба) и дают ее на подпись преподавателю.

Вычисление результатов

Результаты определения рассчитывают по приведенным выше формулам 25-27 или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Для перехода к мг-атом./дм³ пользуются приведенными ниже соотношениями.

1 мг P = 0,032 мг-атома P = 32 мкг-ат P;

1 мкг-атом = 0,031 мг P;

1 мг N = 0,071 мг-атома N = 71 мкг-атома N;

1 мкг-атом N = 0,014 мг N;

1 мг Si = 0,036 мг-атома Si = 36 мкг-атома Si;

1 мкг-атом Si = 0,028 мг Si.

Чувствительность метода определения биогенных элементов приведена в табл. 12.

Таблица 12 – Чувствительность метода определения биогенных элементов

Определяемое вещество	Чувствительность метода в мг/дм ³
Нитриты	0,001
Нитраты	0,01
Азот аммонийный	0,001
Железо	0,01
Фосфаты	0,001
Кремний	0,001

Форма предоставления отчётных материалов

Конспект материала лабораторной работы, устное собеседование или контрольная работа, тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. В чем сущность колориметрического метода?
2. Какие существуют способы колориметрирования?
3. Что такое градуировочный график? Доля чего он нужен?
4. Как рассчитать концентрацию градуировочного раствора в мг/дм³?
5. В каких единицах дается концентрация стандартного раствора?
6. Как выбрать светофильтр для колориметрического определения веществ?
7. Как подобрать кюветы для колориметрирования?

Лабораторная работа № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ФОСФОРА ФОСФАТОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (МЕТОД МОРФИ-РАЙЛИ)

Цель работы – получить навык определения содержания фосфора фосфатов в воде.

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор*, содержащий 0,250 мг (250 мкг) элементарного фосфора в 1 см³ раствора. Для его приготовления 0,548 г химически чистого однозамещенного фосфорнокислого калия (КН₂РО₄) растворяют в мерной колбе на 500 см³, доводя общий объем до метки дистиллированной водой. Раствор консервируют, добавляя в него 1 см³ хлороформа. Хранят раствор в холодильнике.

2. *Рабочий стандартный раствор* готовят из основного стандартного раствора разведением его в 100, 50 или менее раз, в зависимости от ожидаемого количества фосфора в пробе. Приготовленный таким образом раствор содержит соответственно 0, 0025 мг (2,5 мкг), 0,0050 мг (5,0 мкг) или более элементарного фосфора, в зависимости от кратности разбавления. Для его приготовления соответственно 5 или 10 см³ основного стандартного раствора помещают в мерную колбу на 500 см³ и доводят общий объем до метки дистиллированной водой.

Предпочтительнее использовать ГСО.

3. *Раствор серной кислоты* (для его приготовления 200 см³ концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 300 см³ дистиллированной воды).

4. *Раствор молибдата аммония* (для его приготовления растворяют в мерной колбе на 200 см³ 16 г молибдата аммония, доводя общий объем до метки дистиллированной водой).

5. *Раствор калия сурьмяно-виннокислого*. Для его приготовления 0,34 г. $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

6. *Смешанный раствор*. Для его приготовления к 200 см³ раствора молибдата аммония приливают, постоянно помешивая без взбалтывания, 500 см³ серной кислоты, затем 100 см³ раствора калия сурьмяно-виннокислого. Раствор хранят в темной склянке. *Он годен, пока бесцветен.*

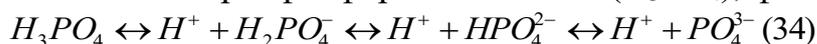
7. *Раствор аскорбиновой кислоты (C₆H₈O₆)*. Для его приготовления 18 г $C_6H_8O_6$ растворяют в мерной колбе на 500 см³, доводя общий объем до метки дистиллированной водой.

Приборы и посуда

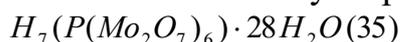
Перечислены в лабораторной работе № 13.

Принцип определения

Фосфор входит в состав различных соединений, как минеральных, так и органических (органический фосфор). Неорганический фосфор представлен в основном ионами ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), фосфатами:



Принцип определения основан на способности фосфатов образовывать с молибдатом аммония в кислой среде фосфорно-молибденовую кислоту (35), которая восстанавливается аскорбиновой кислотой до фосфорно-молибденового комплекса, имеющего синюю окраску. Введение в раствор сурьмяно-кислого калия ускоряет реакцию и повышает интенсивность окраски.



Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

Подготовка к колориметрированию

1. В каждую колбу вносят:

а) смешанный раствор:

на 100 см³ пробы – 3,0 см³,

на 50 см³ пробы – 1,5 см³.

б) раствор аскорбиновой кислоты:

на 100 см³ пробы – 3,0 см³,

на 50 см³ пробы – 1,5 см³.

2. Осторожно, не взбалтывая, круговыми движениями перемешивают растворы и ставят колбы на белый фон.

3. Окраска развивается через 10-15 минут; устойчива в течение 3 часов.

Колориметрирование

Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 50 мм, определение производят при длине волны 670 нм.

Вычисление результатов

Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,001 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. В каком виде встречается в воде фосфор?
2. На чем основано определение фосфора в воде?
3. Как рассчитать количество фосфатов в воде?

Лабораторная работа № 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ АЗОТА АММОНИЙНОГО И АММИАКА ПО МЕТОДУ НЕССЛЕРА

Цель работы – получить навык определения содержания в воде азота аммонийного и аммиака.

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор хлорида аммония (NH_4Cl)*, содержащий 0,5 мг аммонийного азота в 1 см³ раствора. Для его приготовления 1,9095г. химически чистого NH_4Cl растворяют в мерной колбе на 1000 см³, доводя общий объем до метки дистиллированной водой. Раствор консервируют, добавляя в него 1 см³ хлороформа. Хранят раствор в холодильнике.

2. *Рабочий стандартный раствор NH_4Cl* , готовят разведением основного в 50 раз. 1 см³ такого раствора содержит 0,01 мг аммонийного азота.

Предпочтительнее использовать ГСО.

3. *Реактив Несслера* (щелочной раствор йодистой ртути). Предпочтительнее пользоваться реактивом промышленного изготовления. В лаборатории его готовят следующим образом: 80 г KJ и 115 г HgJ₂ растворяют в 500 см³ би-дистиллированной воды. Тщательно перемешивают и приливают 500 см³ 6 N раствора NaOH. Через несколько дней переливают прозрачную часть раствора в темную склянку с резиновой пробкой.

4. *Раствор сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)*. Для его приготовления 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ растворяют в дистиллированной воде при нагревании, доводят объем до 100 см³, затем фильтруют. Добавив 50 см³ 10%-ого раствора NaOH, кипятят в течение 30 мин. для удаления следов NH_3 , объем раствора вновь доводят до 100 см³.

Приборы и посуда

Перечислены в лабораторной работе № 13.

Принцип определения

Азот представлен в воде следующей цепью: органические остатки → азот альбуминоидный (органический) → азот аммонийный (низшая фаза минерализации) → азот нитритов → азот нитратов (высшая фаза минерализации).

Аммиак и ион аммония ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) могут существовать в водной среде одновременно в результате протекания обратимой реакции



Чем больше величина рН, тем больше концентрация OH^- , тем больше реакция смещается влево, образуя большее количество свободного аммиака. В естественных незагрязненных водах при рН, близких к 7, эта реакция сдвинута вправо, т.е. в сумме ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) доминируют ионы аммония (процентное содержания аммиака в зависимости от рН и температуры воды дано в Приложении 4), поэтому ее принято называть *азотом аммонийным* (иногда – аммиачным).

При этом при определении доли аммиака в % в сумме $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ нужно результат, полученный данным методом умножить на коэффициент 1,288. То есть перевести азот аммонийный в ион аммония.

Принцип определения основан на способности ионов аммония и аммиака образовывать с щелочным раствором йодистой ртути окрашенные соединения йодистого меркураммония.



Вещество $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3$ в зависимости от количества в пробе NH_4^+ придает раствору окраску от желтого до красно-бурого цвета. При очень большом содержании ионов аммония и аммиака выпадает бурый осадок.

Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

Подготовка к колориметрированию

1. В каждую колбу вносят:

а) реактив Несслера:

на 100 см³ пробы – 2 см³,

на 50 см³ пробы – 1 см³.

б) раствор сегнетовой соли:

на 100 см³ пробы – 2 см³,

на 50 см³ пробы – 1 см³.

2. Осторожно, не взбалтывая, круговыми движениями перемешивают растворы и ставят колбы на белый фон.

3. Окраска развивается через 10 минут.

Колориметрирование

Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 50 мм, определение производят при длине волны 440 нм.

Вычисление результатов

Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,001 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения азота растворены в воде?

2. Каков принцип определения растворенного в воде аммонийного азота?

Что реально заключает в себе этот термин?

Лабораторная работа № 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ АЗОТА НИТРИТОВ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

Цель работы – получить навык определения содержания в воде азота нитритов.

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор азотистокислого натрия (NaNO_2)*, содержащий 0,1 мг нитритного азота в 1 см³ раствора. Для его приготовления 0,4927 г химически чистого NaNO_2 растворяют в мерной колбе на 1000 см³, доводя общий объем до метки дистиллированной водой. Предпочтительнее использовать ГСО.

2. *Рабочий стандартный раствор NaNO_2* , готовят разведением основного в 10 раз. 1 см³ такого раствора содержит 0,01 мг нитритного азота.

3. *Реактив Грисса*. Обычно пользуются сухим препаратом, изготавливаемым промышленностью. При необходимости его готовят в лаборатории из следующих двух растворов: а) 0,2 г альфа-нафтиламина растворяют в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты и смешивают со 150 см³ 12%-ной уксусной кислоты; б) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 см³ 12%-ной уксусной кислоты. Хранят растворы в темных склянках. Для работы их смешивают в равных объемах.

Приборы и посуда

1. Перечислены в лабораторной работе № 13.

2. *Весы* для взвешивания сухого реактива Грисса.

3. *Водяная баня*.

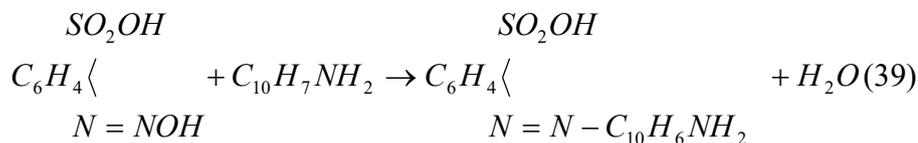
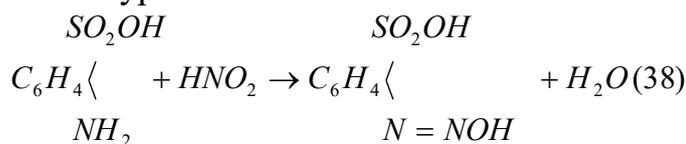
4. *Электроплитка*.

Принцип определения

Нитриты достаточно малостойки, поэтому концентрация их в естественных условиях крайне мала.

Принцип определения содержания в воде нитритов заключается в образовании диазосоединений при реакции сульфаниловой кислоты, входящей в состав реактива Грисса, и нитритов, присутствующих в пробе. Диазосоединения, в свою очередь, вступают в реакцию с альфа-нафтиламином (тоже находящим-

ся в составе реактива Грисса), образуя окраску ярко-розового цвета. Реакции протекают по уравнениям:



Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

Если ожидаемое количество нитритов более 0,2 мг/дм³, пробу перед определением следует разбавить.

Подготовка к колориметрированию

1. В *каждую колбу* вносят сухой реактив Грисса (или раствор этого реактива):

на 100 см³ пробы – 30 мг (5 см³),

на 50 см³ пробы – 15 мг (2,5 см³).

2. Осторожно, не взбалтывая, круговыми движениями перемешивают растворы и ставят колбы на белый фон.

3. Устойчивая окраска появляется через 45 мин. Для ускорения этого процесса колбы с растворами можно нагреть на водяной бане (температура воды в бане должна быть не более 70 °С).

Колориметрирование

1. Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 50 мм, определение производят при длине волны 540 нм.

2. Если пробы подогревались, их *охлаждают* до комнатной температуры, и только потом приступают к колориметрированию.

Вычисление результатов

Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,001 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан принцип определения нитритов в воде?

Лабораторная работа № 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ НИТРАТ ИОНОВ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Цель работы – получение навыка определения содержания в воде нитрат ионов.

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор нитрат ионов.* Навеску (0,1631 г) калия азотно-кислого, предварительно высушенного при 105 °С помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ содержит 0,1 мг нитрат-ионов. Раствор устойчив в течение 3 месяцев. Предпочтительнее использовать ГСО.

2. *Рабочий стандартный раствор нитрат ионов* готовят разведением основного в 10 раз. 1 см³ рабочего раствора содержит 0,01 мг нитрат ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

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

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

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

6. *Серная кислота концентрированная.*

7. *Сернокислое серебро.*

Приборы и посуда

1. Перечислены в лабораторной работе № 13.

2. *Стаканчики для взвешивания.*

3. *Стаканы термостойкие.*

4. *Чашки выпарные фарфоровые d=7,5 см – по числу проб плюс одна.*

5. *Фильтры обеззоленные «белая лента».*

6. *Водяная баня.*

Общие сведения

Методика предназначена для выполнения измерений массовой концентрации нитрат ионов от 0,1-10 мг/дм³ в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Если массовая концентрация нитрат иона в анализируемой пробе превышает 10 мг/дм³, то допускается разбавление пробы.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием взвешенных окрашенных органических веществ, хлоридов в количествах, превышающих 200 мг/дм³, железа в концентрациях более 5,0 мг/дм³, нитритов при содержании свыше 2,0 мг/дм³ устраняются специальной подготовкой пробы (Таблица 13).

Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

Таблица 13 – Освобождение от мешающего влияния

№ п/п	Факторы пробы	Устранение
1	Взвешенные вещества, окраска, железо (>5,0 мг/дм ³)	К 150 см ³ пробы добавляют 3 см ³ гидроксида алюминия, пробу перемешивают, дают отстояться, фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата.
2	Хлориды (>200 мг/дм ³)	В ходе анализа добавляют сернокислое серебро в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают через фильтр «белая лента».
3	Нитриты (> 2,0 мг/дм ³)	К 20 см ³ пробы добавляют 0,05 г сернокислого аммония и упаривают досуха на водяной бане, доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

Пробы воды (объем не менее 200 см³) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если определение нитратов производят в день отбора пробы, то консервирование не требуется. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением концентрированной серной кислоты (1 дм³ воды – 1 см³ H₂SO₄ конц.). Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре 3-4 °С.

Принцип определения

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат иона основан на его способности при взаимодействии с салициловой кислотой образовывать желтое комплексное соединение, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации нитрат иона.

Чувствительность метода 0,01 мг/дм³.

Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

1. Готовят градуировочные растворы (эталоны), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

2. Исследуемую пробу (100 см³) при необходимости обрабатывают в соответствии с табл. 13 (объем пробы можно уменьшить до 5,0-10,0 см³, в зависимости от концентрации нитрат ионов в воде).

Подготовка к колориметрированию

3. Переносят подготовленные растворы и пробу объемом 10 см³ в фарфоровые чашки.

4. Добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха.

5. Охлаждают сухой остаток.

6. Смешивают сухой остаток с 2 см³ серной кислоты и оставляют на 10 мин.

7. Разбавляют содержимое чашки 10-15 см³ дистиллированной воды.

8. Приливают приблизительно 15 см³ раствора гидроксид натрия и селитровой соли

9. Переносят содержимое чашки в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой.

10. Охлаждают растворы и пробу в холодной воде до комнатной температуры.

11. Доводят объем дистиллированной водой до метки (50 см³).

Колориметрирование

12. Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 20 мм, определение производят при длине волны 410 нм.

Вычисление результатов

Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,01 мг/дм³.

Форма предоставления отчетных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан принцип определения нитратов в воде?

Лабораторная работа № 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОДАНИСТЫХ СОЛЕЙ

Цель работы – получить навык определения содержания в воде различных форм железа.

Реактивы и растворы

1. *Основной стандартный раствор железа*, содержащий 0,1 мг железа в 1 см³. Раствор готовят из железоаммонийных квасцов Fe₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄·24H₂O или железосолиевых квасцов Fe₂(SO₄)₃·K₂SO₄·24H₂O. Концентрация железа в растворе 0,1 мг в 1 см³. Для приготовления такого раствора берут навеску 0,8636 г железоаммонийных или 0,9024 г железосолиевых квасцов и растворяют в мерной колбе на 1 дм³ сначала в небольшом количестве дистиллированной воды, затем добавляют 5 см³ концентрированной HCl и доводят общий объем раствора до метки дистиллированной водой.

2. *Рабочий стандартный раствор железа* готовят разведением основного в 5 раз. 100 см³ основного раствора железа переносят в мерную колбу на 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,02 мг ионов железа. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. *50%-ный раствор роданистого аммония или роданистого калия.*

4. *Раствор соляной кислоты (1:1 по объему).*

5. *Персульфат аммония (NH₄)₂S₂O₈.*

Все реактивы должны быть проверены на отсутствие в них примесей железа.

Приборы и посуда

Перечислены в лабораторной работе № 13.

Общие сведения

Железо содержится в воде в форме окисного (Fe^{3+}) и закисного (Fe^{2+}) железа, легко окисляющегося в окисное. На окисление затрачивается большое количество кислорода, поэтому особенно строго надо следить за содержанием железа, в первую очередь закисного, в рыбоводных зимовальных прудах, где подо льдом может складываться неблагоприятный газовый режим. При соединении окисного железа с гуминовыми кислотами, растворенными в воде, выпадает рыхлый бурый осадок.

Содержание железа в воде может изменяться от десятых и даже сотых долей мг/дм³ до десятков мг/дм³ (в подземных водах).

Железо — жизненно необходимый элемент. В то же время содержание его в количествах, превышающих оптимальные величины, может принести вред и привести к гибели гидробионтов. Вредное действие избыточных количеств железа повышается в кислой среде.

Принцип определения

Окисное (трехвалентное) железо в кислой среде реагирует с добавляемыми в пробу растворимыми роданистыми солями, образуя комплексное соединение, окрашенное в красный цвет.



Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа в воде.

Вначале, по возможности сразу после отбора пробы (в противном случае, ее надежно консервируют) находят концентрацию окисного железа.

Для определения концентрации закисного (двухвалентного) железа его предварительно окисляют до трехвалентного и определяют так называемое общее железо, т. е. сумму $Fe^{3+} + Fe^{2+}$. Массовую концентрацию закисного железа находят по разности между общим и окисным железом.

Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

Подготовка к колориметрированию

Вначале определяют содержание *окисного* железа.

Для этого:

1. Во все колбы с пробами и растворами сравнения добавляют раствор HCl (1:1):

на 100 см³ пробы — 2 см³.

на 50 см³ пробы — 1 см³.

2. Прибавляют раствор роданистой соли (50%-ный).

на 100 см³ пробы — 2 см³.

на 50 см³ пробы — 1 см³.

3. Осторожно, не взбалтывая, круговыми движениями перемешивают растворы и ставят на белый фон.

Устойчивая окраска появляется через 10 минут.

После определения в пробе окисного железа *определяют общее содержание железа*.

Для этого:

1. Добавляют в пробу 200 мг персульфата аммония, чтобы окислить закисное железо в окисное;

2. Определяют содержание *общего* (фактически, *окисного*) железа точно так, как указано выше.

Если работают с одной пробой, и на окисление закисного железа ушло немного времени, можно использовать те же градуировочные растворы; при анализе *серии* проб градуировочные растворы готовят заново, одновременно с пробами.

Колориметрирование

Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 50 мм, определение производят при длине волны 490 нм.

Вычисление результатов

1. Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

2. Для вычисления закисной формы железа из общего железа вычитают содержание железа окисного.

3. Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,01 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы формы железа, растворенного в воде?

2. Каков принцип определения железа, растворенного в природных водах?

3. Как произвести окисление закисного железа в окисное?

4. Как выполнить колориметрирование с помощью парных цилиндров при определении железа?

5. Какова последовательность колориметрирования проб с помощью ФЭК?

6. Как вычислить количество окисного и закисного железа в исследуемой воде?

Лабораторная работа № 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ КРЕМНИЯ В ВОДЕ

Цель работы – получить навык определения содержания ионов кремния в воде.

Реактивы и растворы

1. *Стандартный раствор хромовокислого калия* (K_2CrO_4), 1 см³ которого соответствует по окраске 0,1 мг кремния. Для приготовления раствора 1,347 г высушенной до постоянной массы при температуре 100-105° химически чистой соли K_2CrO_4 взвешивают на аналитических весах. Подготовленную навеску растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1 дм³.

Если растворить в 1 дм³ дистиллированной воды 0,6 г соли K_2CrO_4 , то 1 см³ такого раствора будет соответствовать по окраске 0,1 мг SiO_2 .

2. *Раствор бургы* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 1%-й.

3. *Раствор молибденовокислого аммония* 10%-й. Для приготовления этого раствора в цилиндр на 100 см³ помещают 10 г кристаллического реактива $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды на холоде. Когда через некоторое время весь реактив растворится, объем раствора доводят до 100 см³. Реактив можно хранить не более недели.

4. *Раствор H_2SO_4 50%-ный*. К 50 см³ дистиллированной воды осторожно небольшими порциями приливают 50 см³ концентрированной серной кислоты.

Приборы и посуда

Перечислены в лабораторной работе № 13.

Общие сведения

Кремний присутствует в воде в виде минеральных и органических соединений.

Форма содержания кремния зависит от величины рН природной воды. В щелочных водах кремний содержится в виде SiO_3^{2-} , в кислых – в виде гидратированного кремнезема. В большинстве природных вод кремний находится в коллоидном состоянии. Соотношение между различными формами кремния в природных водах очень сложно, поэтому обычно определяют его суммарное содержание.

Для определения содержания кремния в воде рекомендуется колориметрический метод.

Принцип определения содержания кремния в воде основан на его способности образовывать с молибденовокислым аммонием (или другими солями молибденовой кислоты) в присутствии минеральных кислот комплексное соединение — кремнемолибденовую кислоту $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$, окрашенную в желтый цвет. Полученную окраску сравнивают с окраской раствора хромовокислого калия, имитирующего окраску кремнемолибденовой кислоты.

Метод применим для слабоокрашенной и содержащей малое количество взвесей воды. В противном случае необходимо уменьшить цветность воды одним из существующих методов и отфильтровать воду с большим количеством взвешенных частиц.

Ход определения

Подготовка градуировочных растворов

1. Готовят градуировочные растворы (эталон), холостую и исследуемую пробы в соответствии с лабораторной работой № 13.

2. Готовят градуировочные растворы (эталон), вводя в мерные цилиндры по n см³ стандартного раствора. *Дистиллированную воду не добавляют.*

3. Приливают в эти цилиндры со стандартными растворами раствор буры:
на 100 см³ – 50 см³,
на 50 см³ – 25 см³.

4. Доводят общий объем во всех цилиндрах дистиллированной водой до 100 или 50 см³, перемешивают содержимое цилиндров и переливают растворы в колбы и ставят на белый фон.

Подготовка к колориметрированию

1. Вводят в колбу с пробой раствор молибденовокислого аммония:

на 100 см³ – 2 см³

на 50 см³ – 1 см³

2. Добавляют в колбу с пробой раствор серной кислоты:

на 100 см³ – 4 капли,

на 50 см³ – 2 капли.

3. Перемешивают плавными движениями, осторожно.

Колориметрирование

Колориметрируют любым способом, указанным в лабораторной работе № 13. При колориметрировании на спектрофотометре или ФЭК используют кюветы длиной 50 мм, определение производят при длине волны 440 нм.

Вычисление результатов

Результаты рассчитывают по соответствующим варианту способу формулам 23, 25-27, или снимают с градуировочного (калибровочного) графика.

Независимо от способа колориметрирования, результаты округляют до целых значений мкг и 0,001 мг/дм³.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. В каком виде встречаются в воде соединения кремния?

2. Каков принцип определения кремния в природных водах?

3. Чем можно заменить при определении стандартный раствор кремния в воде?

4. Какие способы колориметрирования можно применить для определения в воде кремния?

Лабораторная работа № 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА

Цель работы – получить навык определения массовой концентрации сухого остатка природных вод.

Приборы и посуда

1. Фарфоровые чашки диаметром 7,5 см – по числу проб воды.
2. Мерные цилиндры на 100 или 200 см³.
3. Конические колбы на 250-300 см³ – по числу проб.
4. Плотные бумажные фильтры.
5. Водяная баня, желательна с количеством гнезд по числу проб.
6. Нагревательные приборы.
7. Аналитические весы.
8. Сушильный шкаф.
9. Эксикатор.

Принцип определения

Об общем количестве веществ, растворенных в воде, можно судить по величине так называемого сухого остатка (в мг/дм³), который получают путем выпаривания профильтрованной пробы воды, ее высушивании при температуре 105 °С до постоянной массы и последующего взвешивания.

Сухой остаток характеризует содержание в воде нелетучих растворенных веществ (главным образом минеральных) и органических веществ, температура разложения которых превышает 105-110°С. Чаще всего сухой остаток определяют гравиметрическим методом. Перед определением сухого остатка пробу необходимо профильтровать либо отстаивать для отделения от взвешенных веществ.

Гравиметрический (весовой) метод основан на определении веса высушенного остатка, полученного после выпаривания пробы. При гравиметрическом определении сухого остатка сначала проводят выпаривание основной массы пробы, которая может составлять 250-500 см³. Далее оставшуюся часть пробы высушивают во взвешенной, доведенной до постоянной массы чашке (стакане, тигле) в сушильном шкафу в стандартных условиях в два этапа. На первом этапе высушивание проводят при температуре 103-105°С в течение 1-2 часов. При этом удаляются влага и все летучие органические вещества, однако сохраняется почти вся кристаллизационная вода солей – кристаллогидратов. На втором этапе высушивание проводят при температуре 178-182°С также в течение 1-2 часов. В этих условиях разлагаются кристаллогидраты, более полно испаряются и разлагаются органические вещества, разлагаются также некоторые соли – например, гидрокарбонаты до карбонатов и далее до оксидов (частично или полностью). Величину сухого остатка определяют по разности масс остатка пробы до и после высушивания, причем иногда выполняют промежуточное взвешивание – после высушивания при температуре 103–105°С. Взвешивание выполняют на аналитических весах с погрешностью не более ±1 мг (лучше ±0,1 мг). Перед взвешиванием тигель необходимо охладить до комнатной температуры.

Ход определения

1. Моют тщательно высушенные в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы фарфоровые чашки.
2. Взвешивают фарфоровые чашки на аналитических весах.
3. Обрабатывают плотные бумажные фильтры горячей дистиллированной водой для удаления взвешенных веществ.
4. Фильтруют через эти фильтры 150-250 см³ исследуемой воды (в зависимости от величины предполагаемого сухого остатка), отбрасывая первые порции фильтрата (20-30 см³).
5. Отбирают в колбу 100-200 см³ фильтрата и постепенно, по мере выпаривания жидкости, приливают его в фарфоровую чашку, помещенную на водяную баню.
6. Выпаривают фильтрат досуха *без кипения*.
7. Высушивают (после выпаривания) сухой остаток в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.
8. Чашки с сухим остатком охлаждают и хранят в эксикаторе.
9. Взвешивают охлажденные чашки с сухим остатком на аналитических весах.

Вычисление результатов

Расчет сухого остатка в мг/дм³ ведут по формуле

$$Q = \frac{(a_1 - a_0) \times 1000}{V},$$

Формула 28

где

a_1 – масса чашки с сухим остатком, мг,

a_0 – масса пустой чашки, мг,

V – объем фильтрата исследуемой воды, выпаренный в чашке, см³,

1000 - коэффициент пересчета результатов анализа на 1 дм³ исследуемой воды.

Форма предоставления отчётных материалов

Представляется в той же форме, что и в лабораторной работе № 13.

Вопросы для самопроверки

1. Что характеризует величина сухого остатка?
2. Для чего перед определением сухого остатка проводят фильтрование проб?
3. Каков принцип определения сухого остатка?
4. Как рассчитать величину сухого остатка в исследуемой воде?

Лабораторная работа № 21. РАСЧЕТ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА И ГРУППЫ ПРИРОДНЫХ ВОД

Цель работы – получить навык расчета общей минерализации воды и определения класса, группы и типа природных вод.

Материалы

Результаты лабораторных работ 3-19.

Общие сведения

Сумма всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ, выраженная в мг/дм³ или в г/дм³, показывает общую минерализацию вод.

По характеру минерализации природные воды подразделяются на классы (по преобладающему аниону) и группы (по преобладающему катиону). В соответствии с этим выделяют 3 класса: *гидрокарбонатный (карбонатный), сульфатный и хлоридный*. Каждый из классов подразделяется на 3 группы: *кальциевую, магниевую, натриевую*.

Кроме того, в каждом из классов выделяют еще и *типы* вод.

Принцип определения

Зная содержание кальция, магния, хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов и карбонатов в мг·эquiv./дм³, можно рассчитать количество натрия и калия как разность между суммами перечисленных анионов и катионов – расчетный метод.

Умножив полученную величину на 23, переводят сумму катионов натрия и калия, выраженную в мг·эquiv./дм³ в мг/дм³ (поскольку в пресных водоемах содержание Na⁺ значительно превышает количество K⁺).

Сумма главных ионов в мг/дм³ дает минерализацию, по преобладающему аниону и катиону (в мг·эquiv./дм³) определяют класс и группу воды.

Ход определения и вычисление результатов

1. В тетради по гидрохимии или на отдельном листе расчерчивают таблицу по образцу табл. 14.

2. Выписывают в таблицу проверенные преподавателем результаты гидрохимического анализа.

3. Расчеты выполняют под таблицей по следующей схеме:

$$\sum(Na^+ + K^+) = \sum \text{анионов} - \sum(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = \dots \text{мг экв/дм}^3, (\text{значения подставляют из графы 3, мг экв/дм}^3).$$

$$\sum(Na^+ + K^+) = 23 \sum(Na^+ + K^+) = \dots \text{мг/дм}^3.$$

Минерализация:

$$\sum \text{анионов} + \sum(Ca^{2+} + Mg^{2+}) + \sum(Na^+ + K^+) = \dots \text{мг/дм}^3 \text{ (значения подставляют из графы 2, в мг/дм}^3).$$

Таблица 14 – Расчет общей минерализации воды

Гидрохимические показатели	мг/дм ³	мг экв./дм ³
1	2	3
Хлориды (Cl ⁻)	17,2	0,513
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	36,4	0,757
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻)	412,6	6,764
Σ анионов	466,2	8,034
Кальций (Ca ²⁺)	93,5	4,665
Магний (Mg ²⁺)	14,9	1,184
Σ кальция и магния	108,4	5,849
Σ натрия и калия	50,3	2,185
Минерализация, мг/дм ³	624,9	-
Класс вод	Гидрокарбонатный	
Группа вод	Кальциевая	
Тип вод	Первый HCO ₃ ⁻ > Σ(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	

Примечание: величина минерализации рассчитывается по графе 2, в мг/дм³; класс, группа и тип вод определяется по графе 3, в мг экв./дм³.

4. В графе 3 (мг экв./дм³) определяют характер минерализации:

Класс вод – по преобладающему аниону;

Группу вод – по преобладающему катиону;

Тип вод определяют, исходя из следующих соотношений:

Тип первый: $HCO_3^- \rangle \sum(Ca^{2+} + Mg^{2+})$;

Тип второй: $HCO_3^- \langle \sum(Ca^{2+} + Mg^{2+}) \langle \sum(HCO_3^- + SO_4^{2-})$;

Тип третий: $\sum(HCO_3^- + SO_4^{2-}) \langle \sum(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ или $Cl^- \rangle Na^+$;

Тип четвертый: $HCO_3^- = 0$.

При указании типа вод в скобках дается его формула.

5. Определяют степень минерализации, класс жесткости и перманганатной окисляемости вод, пользуясь табл. 15-17.

Таблица 15 – Классификация природных вод по величине общей жесткости (по О. А. Алекину)

Класс вод	Очень мягкая	Мягкая	Умеренно жесткая	Жесткая	Очень жесткая
Жесткость, мг·экв./дм ³	До 1,5	1,5 - 3,0	3,0 – 6,0	6,0 – 9,0	Более 9,0

Таблица 16 – Классификация природных вод по величине перманганатной окисляемости (по О.А. Алекину)

Класс перманганатной окисляемости	Величина перманганатной окисляемости, мгО/дм ³
Очень малая	До 2
Малая	2-5
Средняя	5-10
Повышенная	10-20
Высокая	20-30
Очень высокая	Более 30

Таблица 17 – Классификация природных вод по степени минерализации (по О. А. Алекину)

Степень минерализации	Величина минерализации, мг/дм ³
Малая	До 200
Средняя	200-500
Повышенная	500-1000
Высокая	Более 1000

Форма предоставления отчётных материалов

Заполненный бланк с расчетом общей минерализации (по образцу табл. 14.), с указанием класса и группы и типа воды сдается на подпись преподавателю. Устное собеседование, тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. Как рассчитать величину ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) в мг экв./дм³ и в мг/дм³?
2. Как определить класс и группу воды?

Лабораторная работа № 22. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НУЖДАМ РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА

Цель работы – получить навык составления оценки качества воды по гидрохимическим показателям, согласно действующим нормативам.

Материалы

Результаты лабораторных работ 2-21.

Ход определения

1. В тетради по гидрохимии или на отдельном листе расчерчивают таблицу по образцу табл. 18.

Таблица 18 – Оценка качества воды по гидрохимическим показателям применительно к нуждам рыбного хозяйства

Ингредиенты и показатели	Значения			Полученные результаты	Оценка результатов: «+» - соответствует ПДК «-» - не соответствует ПДК		
	Зимовальные пруды	Летние пруды			Зимовальные пруды	Летние пруды	
		Форелевые	Карповые			Форелевые	Карповые
Кислород мг/дм ³	Более 6,0	Не ниже 9,0	Не ниже 5,0	9,60	+	+	+
СО ₂ , мг/дм ³	Не более 15,0	До 10,0	До 25,0	7,97	+	+	+
Н ₂ S, мг/дм ³	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	1,01	-	-	-
Окисл-ть перм. мгО/дм ³	До 10,0	До 10,0	До 15,0	8,63	+	+	+
Нитриты, мгN/дм ³	0,001	До 0,01	До 0,05	0,000	+	+	+
Азот аммонийный, мгN/дм ³	До 1,0	До 2,5	До 1,0	0,014	+	+	+
Фосфаты, мгP/дм ³	-	До 0,5	До 0,5	0,176		+	+

Ингредиенты и показатели	Значения			Полученные результаты	Оценка результатов: «+» - соответствует ПДК «-» - не соответствует ПДК		
	Зимовальные пруды	Летние пруды			Зимовальные пруды	Летние пруды	
		Форелевые	Карповые			Форелевые	Карповые
Железо общее, мг/дм ³	Не более 0,3	До 0,5	До 2,0	0,388	-	+	+
Железо зак. мг/дм ³	Не более 0,05	Не более 0,1	Не более 0,2	0,112	-	-	+
Жесткость, мг экв./дм ³	-	3-7	2-6	5,849		+	+
Щелочность мг экв./дм ³	-	1,5-2,0	1,8-3,5	6,764		-	-
Хлориды, мг/дм ³	10-30	10-30	10-30	17,2	+	+	+
Сульфаты, мг/дм ³	20-30	20-30	20-30	36,4	-	-	-
pH	6,5-8,0	6,8-8,0	6,8-8,0	6,9	+	+	+

Примечание:

1. В таблице приведены Общие требования к воде, поступающей в прудовые хозяйства, и оценка качества исследованной воды. Отраслевой стандарт. Охрана природы. Гидросфера. Вода для прудовых форелевых и карповых хозяйств. Общие требования. ОСТ 15-282-83. Москва 1983, 14 с.

2. Помимо приведенного в табл. ОСТ, для оценки качества воды по гидрологическим показателям можно использовать нормативы, приведенные в Приложении 5.

3. Требования к качеству питьевой воды регламентируются следующими документами. Гигиенические нормативы к качеству питьевой воды, производимой и подаваемой централизованными системами водоснабжения, установлены Санитарно-эпидемиологическими правилами и нормативами «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (СанПиН 1.2.3685-21). Санитарно-эпидемиологические требования к качеству воды питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения установлены СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению населения, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий».

2. Заносят полученные и проверенные преподавателем концентрации веществ, нормируемых ОСТ, в расчерченную таблицу.

3. Сопоставляют концентрации с предельно допустимыми концентрациями (ПДК).

4. Составляют обобщающую характеристику результатов гидрохимического анализа (заключение), анализируя составленную таблицу и данные предыдущей работы.

Пример заключения.

Исследованная вода, в соответствии с классификацией О.А. Алекина, повышенной минерализации (минерализация равна 624,9 мг/дм³), гидрокарбонатно-кальциевая первого типа [HCO_3^{-} > $\Sigma (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$], умеренной жесткости

(жесткость равна 5,849 мг·экв./дм³. Перманганатная окисляемость (8,63 мгО/дм³) – средняя.

Сопоставление полученных результатов с ОСТ (Отраслевой стандарт. Охрана природы. Гидросфера. Вода для прудовых форелевых и карповых хозяйств. Общие требования. ОСТ 15-282-83. Москва 1983, 14 с.) показало следующее.

По большинству исследованных нормируемых указанным ОСТ показателей вода отвечает требованиям для всех видов прудов.

Величина (*указывается название соответствующих гидрохимических элементов и их полученные значения*) соответствует требованиям для зимовальных и летних карповых прудов, но не подходит для летних форелевых.

Концентрация (*указывается название соответствующих гидрохимических элементов и их полученные значения*) превышает допустимые границы для всех видов прудов.

Кроме того, обнаружен сероводород. Исследованная вода не может быть использована в рыбохозяйственных целях без предварительной очистки и аэрации.

Форма предоставления отчётных материалов

Заполненный бланк по оценке качества воды (по образцу табл.18), с заключением сдается на подпись преподавателю. Устное собеседование, тестирование.

Вопросы для самопроверки

1. Для чего необходимо проводить оценку качества воды?
2. Какие существуют нормативы качества воды, используемой для питьевых нужд?

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Масса воды (г), соответствующая объему 1000 см³

t°С	Давление, мм рт. ст.			
	760	740	720	700
1	2	3	4	5
9	998,43	998,46	998,49	998,52
10	998,39	998,42	998,45	998,48
11	998,31	998,34	998,37	998,40
12	998,23	998,26	998,29	998,32
13	998,14	998,17	998,20	998,23
14	998,04	998,07	998,10	998,13
15	997,93	997,96	997,99	998,02
16	997,80	997,83	997,86	997,88
17	997,65	997,68	997,71	997,73
18	996,51	997,54	997,57	997,59
19	997,34	997,37	997,40	997,42
20	997,18	997,21	997,24	997,26
21	997,00	997,03	997,06	997,08
22	996,80	996,83	996,86	996,88
23	996,61	996,64	996,67	996,69
24	996,39	996,42	996,45	996,47
25	996,18	996,21	996,23	996,26
26	995,94	995,97	995,99	996,02
27	995,70	995,73	995,75	995,78
28	995,45	995,48	995,50	995,53
29	995,19	995,22	995,24	995,27
30	994,92	994,95	994,97	995,00
31	994,64	994,67	994,69	994,72
32	994,35	994,38	994,40	994,43
33	994,06	994,09	994,11	994,14
34	993,75	993,78	993,80	993,83
35	993,45	993,48	993,50	993,53

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты гидрохимических определений объемным методом

№ пробы	Определяемое вещество	Дата выполнения анализа	Объем воды для анализа, см ³	Отсчет по бюретке, см ³			Поправка к нормальности раствора (отсчет по бюретке, см ³)			Результат определения			Примечание
				Начальный	Конечный	Разность	Начальный	Конечный	Разность	мг/дм ³	мл/дм ³	мг экв./дм ³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	SO ₄ ²⁻	01.09.20...г.	200	0,00	7,39	7,39	7,40	17,93	10,53	140,4	-	2,923	-

Определение растворенного кислорода

№ пробы	Дата выполнения анализа	Объем воды для анализа, см ³	Отсчет по бюретке, см ³			Поправка к нормальности раствора (отсчет по бюретке, см ³)			Результат определения			Темп-ра воды, °С	Атм. Давление гПа (мм.рт.ст.)	O ₂ насыщ. (табл.), мг/дм ³	примечание
			Начальный	Конечный	Разность	Начальный	Конечный	Разность	мг/дм ³	мл/дм ³	%				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
178	28.02.03.	100	0,00	12,65	12,65	0,00	11,25	11,25	8,14	5,69	88	19,5	1015,4	9,3	-

Результаты колориметрирования в парных цилиндрах

№ анализа	Определяемое вещество	Дата выполнения анализа	Объем воды для анализа, см ³	Раствор сравнения		Высота столба раствора сравнения, см ³	Высота столба исследуемой пробы, см ³	Результат определения, мг/дм ³	Примечание
				Взятое количество стандартного раствора, см ³	Концентрация стандартного раствора, мг/см ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
1	Fe ³⁺	25.04.03.	100	2,0	0,02	100	91,8	0,436	-
2	Fe _{общее}	25.04.03.	100	2,0	0,02	100	80,5	0,497	-
3	Fe ²⁺	25.04.03.	-	-	-	-	-	0,061	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Насыщение пресной воды кислородом воздуха при нормальном атмосферном давлении, мг/дм³

t°С воды	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
-2	15,47	15,43	15,38	15,34	15,30	15,25	15,21	15,17	15,13	15,08
-1	,04	,00	14,96	14,92	14,88	14,84	14,80	14,76	14,72	14,68
0,	14,64	14,60	,56	,52	,48	,44	,40	,36	,32	,28
1,	,24	,20	,16	,12	,08	,04	,01	13,97	13,93	13,89
2,	13,85	13,81	13,78	13,74	13,71	13,67	13,63	,60	,56	,53
3,	,49	,45	,42	,38	,35	,31	,28	,24	,21	,17
4,	,14	,11	,07	,04	,01	12,97	12,94	12,91	12,88	12,84
5,	12,81	12,78	12,74	12,71	12,68	,64	,61	,58	,55	,51
6,	,48	,45	,42	,39	,36	,33	,30	,27	,24	,21
7,	,18	,15	,12	,09	,06	,03	,01	11,98	11,95	11,92
8,	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,75	11,73	,70	,67	,65
9,	,62	,59	,57	,54	,51	,48	,46	,43	,40	,38
10,	,35	,32	,30	,27	,25	,22	,20	,17	,15	,12
11,	,10	,08	,05	,03	,00	10,98	10,96	10,93	10,91	10,88
12,	10,86	10,84	10,81	10,79	10,76	,74	,72	,69	,67	,64
13,	,62	,60	,57	,55	,53	,50	,48	,46	,43	,41
14,	,39	,37	,35	,33	,31	,28	,26	,24	,22	,20
15,	10,18	10,16	10,14	10,12	10,10	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99
16,	9,97	9,95	9,93	9,91	9,89	9,86	9,84	9,82	9,80	,78
17,	,76	,74	,72	,70	,68	,66	,64	,62	,60	,58
18,	,56	,54	,52	,50	,48	,46	,45	,43	,41	,39
19,	,37	,35	,33	,32	,30	,28	,26	,24	,23	,21
20,	,19	,17	,16	,14	,12	,10	,09	,07	,05	,04
21,	,02	,00	8,99	8,97	8,95	8,93	8,92	8,90	8,88	8,87
22,	8,85	8,83	,82	,80	,78	,76	,75	,73	,71	,70
23,	,68	,66	,65	,63	,62	,6	,58	,57	,55	,54
24,	,52	,50	,49	,47	,46	,44	,43	,41	,40	,38
25,	,37	,35	,34	,32	,31	,29	,28	,26	,25	,23
26,	,22	,21	,19	,18	,16	,15	,14	,12	,11	,09
27,	,08	,07	,05	,04	,02	,01	,00	7,98	7,97	7,95
28,	7,94	7,93	7,91	7,90	7,88	7,87	7,86	,84	,83	,81
29,	,80	,79	,77	,76	,75	,73	,72	,71	,70	,68
30,	,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Доля аммиака в % в сумме $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ при минерализации 0 мг/дм³ в зависимости от рН и t °С пробы

рН	13°С	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
6,00	0,0235	0,0258	0,0273	0,0295	0,0318	0,0342	0,0369	0,0397	0,0427	0,0459	0,0493	0,0529	0,0567	0,0609	0,0654
6,10	0,0295	0,0319	0,0343	0,0371	0,0400	0,0431	0,0464	0,0500	0,0537	0,0578	0,0620	0,0666	0,0714	0,0767	0,0824
6,20	0,0372	0,0401	0,0432	0,0467	0,0503	0,0543	0,0584	0,0629	0,0677	0,0727	0,0781	0,0838	0,0899	0,0966	0,1040
6,30	0,0469	0,0505	0,0544	0,0587	0,0634	0,0683	0,0736	0,0792	0,0852	0,0915	0,0983	0,1050	0,1190	0,1220	0,1300
6,40	0,0599	0,0605	0,0635	0,0739	0,0798	0,0860	0,0926	0,0997	0,1070	0,1150	0,1240	0,1330	0,1420	0,1530	0,1640
6,50	0,0742	0,0800	0,0820	0,0931	0,1000	0,1080	0,1170	0,1250	0,1350	0,1450	0,1560	0,1670	0,1790	0,1920	0,2070
6,60	0,0934	0,1010	0,1040	0,1170	0,1260	0,1360	0,1470	0,1580	0,1700	0,1820	0,1960	0,2100	0,2250	0,2420	0,2680
6,70	0,1180	0,1270	0,1370	0,1470	0,1590	0,1710	0,1850	0,1990	0,2140	0,2300	0,2480	0,2650	0,2840	0,3050	0,3270
6,80	0,1460	0,1600	0,1720	0,1860	0,2000	0,2160	0,2320	0,2500	0,2690	0,2890	0,3100	0,3330	0,3570	0,3830	0,4110
6,90	0,1800	0,2000	0,2100	0,2330	0,2520	0,2710	0,2920	0,3150	0,3380	0,3630	0,3900	0,4190	0,4490	0,4820	0,5170
7,00	0,2340	0,2530	0,2720	0,2900	0,3170	0,3410	0,3680	0,3900	0,4260	0,4570	0,4910	0,5250	0,5640	0,6060	0,6530
7,10	0,2950	0,3130	0,3420	0,3690	0,3980	0,4250	0,4620	0,4980	0,5650	0,5750	0,6170	0,6620	0,7090	0,7620	0,8170
7,20	0,3710	0,4000	0,4310	0,4650	0,5010	0,5400	0,5810	0,6260	0,7240	0,7220	0,7750	0,8320	0,8920	0,9570	0,1030
7,30	0,4650	0,5000	0,5420	0,5840	0,6300	0,6790	0,7310	0,7860	0,8450	0,9080	0,9740	1,0400	1,1200	1,2000	1,2900
7,40	0,5860	0,6320	0,6810	0,7390	0,7290	0,8530	0,9190	0,9880	1,0000	1,1400	1,2200	1,3100	1,4100	1,5100	1,6200
7,50	0,7370	0,7700	0,8280	0,9230	0,9950	1,0700	1,1500	1,2400	1,3300	1,4300	1,5400	1,6500	1,7600	1,8900	2,0300
7,60	0,9280	0,9910	1,0700	1,1800	1,2500	1,3500	1,4500	1,5600	1,6700	1,7900	1,9200	2,0300	2,2100	2,3700	2,5600
7,70	1,1600	1,2500	1,3500	1,4500	1,5700	1,6900	1,8200	1,9500	2,1000	2,2300	2,4100	2,5800	2,7700	2,9700	3,1800
7,80	1,4600	1,5700	1,6900	1,8200	1,9700	2,1200	2,2800	2,4400	2,6100	2,8200	3,0200	3,2300	3,4600	3,7000	3,9700
7,90	1,8300	1,9200	2,1200	2,2900	2,4600	2,6500	2,8500	3,0000	3,2600	3,5200	3,7700	4,0300	4,3100	4,6200	4,9500
8,00	2,2900	2,4700	2,6500	2,8600	3,0800	3,3100	3,5600	3,8200	4,1000	4,3900	4,7900	5,0300	5,3700	5,7500	6,1600
8,10	2,8100	3,0300	3,3200	3,5600	3,8500	4,1000	4,4400	4,7600	5,1000	5,4600	5,8400	6,2600	6,6900	7,1300	7,6100
8,20	3,6900	3,8500	4,1500	4,4600	4,7900	5,1500	5,5200	5,9200	6,3400	6,7800	7,2500	7,7400	8,2500	8,8100	9,4000
8,30	4,4100	4,8100	5,1600	5,5500	5,9600	6,4000	6,8600	7,3400	7,8600	8,3900	8,9600	9,5300	10,200	10,800	11,600
8,40	5,5700	5,8500	6,4200	6,8600	7,3900	7,9200	8,4800	9,0700	9,6900	10,300	11,000	11,700	12,500	13,300	14,200
8,50	6,9100	7,4100	7,9400	8,5200	9,1300	9,7700	10,400	11,200	11,900	12,700	13,500	14,300	15,200	16,200	17,200
8,60	8,5500	9,1800	9,8000	10,500	11,200	12,000	12,800	13,700	14,500	15,500	16,400	17,400	18,400	19,500	20,700
8,70	10,500	11,500	12,000	12,900	13,700	14,700	15,600	16,600	17,600	16,700	19,800	21,000	22,100	23,400	24,700
8,80	12,800	13,900	14,700	15,700	16,700	17,600	18,900	20,000	21,200	22,500	23,700	25,000	26,400	27,800	24,200
8,90	15,700	16,700	17,800	19,000	20,200	21,400	22,700	24,000	25,300	26,700	28,100	29,600	31,100	32,600	34,200
9,00	19,000	20,200	21,400	22,800	21,400	25,500	27,000	28,400	29,900	31,500	33,000	34,600	36,200	37,900	39,600

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 4

Доля аммиака в % в сумме $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ при минерализации 250 мг/дм³ в зависимости от рН и t °С пробы

рН	13°С	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
6,00	0,0216	0,0233	0,0251	0,0271	0,0292	0,0315	0,0339	0,0392	0,0392	0,0422	0,0458	0,0466	0,0521	0,0560	0,0601
6,10	0,0272	0,0293	0,0378	0,0341	0,0368	0,0396	0,0427	0,0459	0,0494	0,0531	0,0570	0,0612	0,0656	0,0705	0,0757
6,20	0,0342	0,0359	0,0397	0,0429	0,0463	0,0499	0,0537	0,0578	0,0622	0,0628	0,0718	0,0770	0,0826	0,0887	0,0953
6,30	0,0430	0,0464	0,0506	0,0540	0,0582	0,0628	0,0676	0,0728	0,0783	0,0841	0,0903	0,0969	0,1040	0,1120	0,1200
6,40	0,0542	0,0584	0,0630	0,0680	0,0733	0,0790	0,0851	0,0916	0,0965	0,1000	0,1140	0,1220	0,1310	0,1410	0,1510
6,50	-	-	-	0,0855	0,0923	0,0995	0,1070	0,1150	0,1240	0,1330	0,1430	0,1540	0,1650	0,1770	0,1900
6,60	0,0865	0,0924	0,0998	0,1080	0,1160	0,1250	0,1350	0,1450	0,1560	0,1600	0,1800	0,1930	0,2070	0,2230	0,2390
6,70	0,1080	0,1160	0,1220	0,3160	0,1460	0,1550	0,170	0,1930	0,1960	0,2110	0,2270	0,2430	0,2610	0,2900	0,3010
6,80	0,1360	0,1470	0,1560	0,1710	0,1840	0,1980	0,2190	0,2300	0,2470	0,2660	0,2850	0,3000	0,3280	0,3570	0,3780
6,90	0,1710	0,1850	0,1990	0,2150	0,2310	0,2490	0,2690	0,2890	0,3110	0,3340	0,3550	0,3850	0,4130	0,4430	0,4760
7,00	0,2150	0,2320	0,2500	0,2760	0,2910	0,3140	0,3380	0,3640	0,3910	0,4260	0,4510	0,4840	0,5190	0,5670	0,5980
7,10	0,2710	0,2920	0,3160	0,3400	0,3660	0,3950	0,4250	0,4570	0,4920	0,5260	0,5610	0,6040	0,6520	0,7310	0,7520
7,20	0,3410	0,3670	0,3960	0,4270	0,4610	0,4970	0,5350	0,5750	0,6180	0,6640	0,7130	0,7650	0,8200	0,8800	0,8450
7,30	0,4290	0,4620	0,4900	0,5370	0,5790	0,6240	0,6720	0,7230	0,7770	0,8350	0,8960	0,9510	1,0300	1,1100	1,1900
7,40	0,5390	0,5810	0,6260	0,6760	0,7230	0,7850	0,8450	0,9070	0,9770	1,0500	1,1300	1,2100	1,2900	1,3900	1,5000
7,50	0,6700	0,3100	0,7670	0,8490	0,9150	0,9860	1,0600	1,1400	1,2800	1,3200	1,4100	1,5100	1,6200	1,7400	1,8700
7,60	0,7450	0,7910	0,8400	1,0700	1,1500	1,2400	1,3300	1,4300	1,5400	1,6600	1,7700	1,9000	2,0300	2,1800	2,3400
7,70	1,0700	1,1500	1,2600	1,3400	1,4400	1,5500	1,6700	1,8000	1,9300	2,0700	2,2200	2,3900	2,5500	2,7300	2,9300
7,80	1,3400	1,4600	1,5000	1,6800	1,8700	1,9500	2,0900	2,2500	2,4200	2,5900	2,7800	2,9900	3,1900	3,4200	3,6600
7,90	1,6000	1,8700	1,9500	2,1100	2,2700	2,4400	2,8200	2,8900	3,0200	3,2400	3,4700	3,7200	3,9800	4,2600	4,5600
8,00	2,1100	2,2700	2,4500	2,6400	2,8400	3,0500	3,2800	3,5200	3,7800	4,0500	4,3400	4,6700	4,9800	5,3100	5,6800
8,10	2,6400	2,8500	3,0000	3,3000	3,5500	3,8100	4,0900	4,3900	4,7100	5,0400	5,4000	5,7700	6,1600	6,5900	7,0400
8,20	3,3700	3,6000	3,8200	4,1100	4,4200	4,7500	5,1000	5,4700	5,8000	6,2700	6,7000	7,1500	7,6400	8,1600	8,7100
8,30	4,1900	4,4400	4,7700	5,1300	5,5100	5,9100	6,3400	6,7900	7,2600	7,7700	8,2900	8,8500	9,9300	10,100	10,700
8,40	5,1400	5,5200	5,9800	6,3700	6,6400	7,3300	7,8500	9,4000	9,4900	9,5800	10,200	10,900	11,600	12,300	13,100
8,50	6,3000	6,6900	7,3000	7,8900	8,4500	9,0500	9,6700	10,300	11,000	11,900	12,500	13,300	14,200	15,100	16,000
8,60	7,9100	8,4000	9,0800	9,7300	10,400	11,100	11,900	12,700	13,500	14,400	15,800	16,200	17,200	18,200	19,300
8,70	9,7000	10,900	11,900	11,900	12,800	13,600	14,500	15,500	16,400	17,500	18,500	19,600	20,700	21,900	23,200
8,80	-	-	13,700	14,600	15,600	16,600	17,600	18,700	19,900	21,000	22,200	23,500	24,800	26,100	27,500
8,90	14,400	-	-	17,700	18,800	20,000	21,200	22,500	23,800	25,100	26,300	27,900	29,500	30,800	32,300
9,00	17,800	18,9	20,100	21,300	22,600	23,900	25,300	26,700	28,200	29,700	31,200	32,700	34,800	35,900	37,600

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Оценка качества воды

Показатели качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения	ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения (1, 2 и высшей категории)*	Полученные значения	Оценка результатов: «+» - соответствует ПДК «-» - не соответствует ПДК
Плавающие примеси (вещества)	На поверхности воды водных объектов рыбохозяйственного значения в зоне антропогенного воздействия не должны обнаруживаться пленки нефтепродуктов, масел, жиров и скопления других примесей		
Водородный показатель (рН)	Должен соответствовать фоновому значению показателя для воды водного объекта рыбохозяйственного значения: 6,5-8,5		
Растворенный кислород O ₂	В летний (открытый) период во всех водных объектах должен быть не менее 6 мг/дм ³		
БПК ₅	2,1 мг/дм ³		
Аммоний-ион NH ₄ ⁺	0,5 мг/дм ³ (в пересчете на азот 0,4 мгN/дм ³);		
Аммиак NH ₃	0,05 мг/дм ³		
Нитрит-анион NO ₂ ⁻	0,08 мг/дм ³ (в пересчете на азот нитритов 0,02 мгN/дм ³)		
Фосфат-ион PO ₄ ³⁻	0,05 мгP/дм ³ – олиготрофные; 0,15 мгP/дм ³ – мезотрофные; 0,2 мгP/дм ³ - эвтрофные водоемы		
Железо Fe (все растворимые в воде формы)	0,1 мг/дм ³		
Кальций Ca ²⁺	180,0 мг/дм ³		
Магний Mg ²⁺	40,0 мг/дм ³		
Хлорид-анион Cl ⁻	300,0 мг/дм ³		
Сульфат-анион SO ₄ ²⁻	100,0 мг/дм ³		
Примечание: Значения нормативов приведены согласно Приложению к Приказу Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. N 552 «НОРМАТИВЫ КАЧЕСТВА ВОДЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ» (с изм. на 10.03.20 г.)			

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1970. – 413 с.
2. Берникова Т. А. Гидрология и промысловая океанология. - Москва: Пищевая промышленность, 1980. - 240 с.
3. Берникова Т. А., Демидова А. Г. Гидрология и гидрохимия.- Москва: Пищевая промышленность, 1977. - 310 с.
4. Берникова Т. А., Демидова А. Г., Дубравин В. Ф. Лабораторный практикум по гидрологии. – Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1984. - 175 с.
5. Бессонов Н.М., Привезенцев Ю.А. Рыбохозяйственная гидрохимия. – Москва: Агропромиздат, 1987. – 160 с.
6. Гидрология. Лабораторный практикум и учебная практика / Т.А. Берникова [и др.]. – Москва: Колос, 2008. – 303 с.
7. Гидрология. Лабораторный практикум и учебная практика / Т.А. Берникова [и др.]. – Москва: Колос, 2008. – 303 с.
8. ГОСТ 31868-2012. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. ВОДА. Методы определения цветности.
9. ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности.
10. ГОСТР 5 5 6 8 4 - 2013 (ИСО 8467:1993). ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Метод определения перманганатной окисляемости
11. Зенин А. А., Белоусова Н. В. Гидрохимический словарь / под ред. Д-ра гнол.-минер. наук А. М. Ниванорова. – Ленинград:Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
12. ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05 взамен ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 (Издание 2005 г.). МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МУТНОСТИ ПРОБ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПРИРОДНЫХ ПОДЗЕМНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО КАОЛИНУ И ПО ФОРМАЗИНУ
13. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.
14. РД 52.24.514-2009. Методика расчета суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия, суммарной массовой концентрации ионов в водах. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ ГХИ. 2009. 9 с.
15. Справочник гидрохимика: рыбное хозяйство / Агатова А. И., Налетова И. А., Зубаревич В. Л. и др.; под ред. В. В. Сапожникова. – Москва: Агропромиздат, 1991. – 224 с.
16. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Практикум по химии воды. Учебное пособие. Москва, «Высшая школа, 1971., 128 с.

Локальный электронный методический материал

Надежда Николаевна Цветкова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Редактор И. Голубева

Локальное электронное издание

Уч.-изд. л. 6,9. Печ. л. 6,6.

Издательство федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»
236022, Калининград, Советский проспект, 1