

**В.А. Селезнев
А.В. Селезнева**

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Лабораторный практикум
для студентов специальности 270112
«Водоснабжение и водоотведение»
очной формы обучения



**Тольятти
ТГУ
2011**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт экологии Волжского бассейна РАН

В.А. Селезнев, А.В. Селезнева

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Лабораторный практикум
для студентов специальности 270112
«Водоснабжение и водоотведение»
очной формы обучения

Тольятти
ТГУ
2011

УДК (543.3:556.114:628.3)(075.8)

ББК 24.4:28.082:38.761.2

С29

Рецензенты:

к.т.н., завкафедрой «Водоснабжение и водоотведение»

Тольяттинского государственного университета *С.Ш. Сайриддинов*;

д.х.н., завлабораторией экологической биохимии Института

экологии Волжского бассейна РАН *В.Г. Козлов*.

С29 Селезнев, В.А. Анализ природных и сточных вод : лабораторный практикум для студентов специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение» очной формы обучения / В.А. Селезнев, А.В. Селезнева. – Тольятти : ТГУ, 2011. – 99 с.

В практикуме представлены методические указания к 14 лабораторным работам по химическому анализу природных и сточных вод, составленным на основе действующих нормативных документов и методик, разработанных А.В. Селезневой в лаборатории мониторинга водных объектов Института экологии Волжского бассейна РАН. Даны рекомендации по подготовке к лабораторным работам и их выполнению, вопросы для самоконтроля.

Предназначен для студентов специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение» очной формы обучения.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

© ГОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящего лабораторного практикума – оказать помощь студентам очной формы обучения в изучении курсов «Водоснабжение городов и промышленных предприятий», «Водоотведение и очистка сточных вод», «Комплексное использование водных ресурсов» и «Рациональное использование и охрана водных ресурсов» по специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение» направления 270100 «Строительство».

Лабораторный практикум по анализу природных и сточных вод помогает приобрести навыки самостоятельной экспериментальной работы, ознакомиться с приборами и методами химических измерений, научиться записывать и обрабатывать результаты измерений.

Лабораторная работа 1

Определение содержания взвешенных веществ

Цель работы – определение массовой концентрации взвешенных веществ в воде с использованием гравиметрического метода, основанного на фильтровании проб воды через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и взвешивании полученного осадка после высушивания его до постоянной массы.

Краткая характеристика взвешенных веществ. Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и других микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами, режимом стока и зависит от таяния снега, пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т. п.

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и проникновение в нее света, на температуру, растворенные компоненты поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав, распределение отложений и на скорость осадкообразования. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Для определения взвешенных веществ проба воды отбирается из водного объекта или системы водоотведения и помещается в стеклянную или полиэтиленовую посуду. При отборе следует избегать попадания в пробу нефтяной пленки, масел и жиров.

Пробы воды для определения взвешенных веществ не консервируют, хранят в холодильнике не более 7 суток.

2. Подготовка к выполнению измерений

Фильтры кипятят в дистиллированной воде 5–10 минут. Кипячение проводят 3 раза, сливая после каждого раза воду и заменяя ее свежей. Затем помещают в чашки Петри и сушат в течение часа в сушильном шкафу при температуре 60° С. Чистые фильтры хранят в чашках Петри.

Перед использованием фильтр маркируют и с помощью пинцета помещают в маркированный бюкс, сушат при температуре 105° С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают бюкс с фильтром на аналитических весах.

3. Выполнение измерений

Подготовленный и взвешенный фильтр закрепляют в устройстве для фильтрования. Тщательно перемешивают пробу воды и сразу же отмеривают цилиндром необходимый для анализа объем. Пропускают воду через фильтр, добавляя её порциями из цилиндра. Приставший к стенкам воронки для фильтрования осадок смывают на мембранный фильтр порцией фильтрата.

По окончании фильтрования фильтр с осадком дважды промывают дистиллированной водой порциями не более 10 см³, извлекают пинцетом из устройства для фильтрования, помещают в бюкс, подсушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 105° С в течение часа, после чего взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка менее 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

4. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию взвешенных веществ в воде X , мг/дм см³, рассчитывают по формуле

$$X = (m_{\phi_0} - m_{\phi}) \cdot \frac{1000}{V},$$

где m_{ϕ_0} – масса бюкса с фильтром с осадком взвешенных веществ, г; m_{ϕ} – масса бюкса с фильтром без осадка, г; V – объём профильтрованной пробы воды, дм³.

5. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации взвешенных веществ (X) представляется в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³.

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1 дм³.
3. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
4. Стаканы химические термостойкие вместимостью 500 см³.
5. Чашки биологические низкие (Петри) диаметром 100–150 мм.
6. Эксикатор.
7. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
8. Плитка электрическая.
9. Устройство для фильтрования проб под вакуумом с использованием мембранных фильтров.
10. Пинцет.
11. Холодильная камера.
12. Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500–1000 см³ для отбора и хранения проб.
13. Фильтры мембранные диаметром 6 см, с диаметром пор 0,45 мкм.
14. Дистиллятор или бидистиллятор (прил. 2, рис. 1 и 2).
15. Вода дистиллированная.

Краткие сведения (назначение, устройство) по основным приборам и оборудованию представлены в прил. 2.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать краткую характеристику взвешенных веществ.
2. Объяснить принцип фильтрования пробы воды под вакуумом с использованием мембранных фильтров.
3. С какой точностью определяется концентрация взвешенных веществ в пробе воды?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 2; 16].

Лабораторная работа 2

Определение концентрации водородных ионов

Цель работы – определение концентрации ионов водорода в воде с использованием колориметрического и потенциометрического методов.

Краткая характеристика кислотности или щелочности воды. Одно из важнейших свойств водных растворов – их кислотность (или щелочность), которая определяется концентрацией ионов H^+ (водородных ионов) и OH^- (гидроксильных ионов). Концентрации этих ионов в водных растворах связаны простой зависимостью:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Величина K_w называется ионным произведением воды и при данной температуре постоянна. Чаще всего пользуются значением K_w при 25°C , которое равно 10^{-14} . В абсолютно чистой воде, не содержащей даже растворенных газов, концентрации ионов H^+ и OH^- равны (раствор нейтрален) и величина K_w равна 10^{-14} моль/дм³. В других случаях эти концентрации не совпадают: в кислых растворах преобладают ионы H^+ ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/дм³), в щелочных – ионы OH^- ($[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/дм³). Но их произведение в любых водных растворах постоянно. Поэтому если увеличить концентрацию одного из этих ионов, то концентрация другого иона уменьшится во столько же раз.

Из сказанного следует, что можно однозначно выразить кислотность раствора, указав концентрацию в нем только ионов водорода. Например, в чистой воде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л. На практике оперировать такими числами неудобно.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов в воде используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентрации. Эту величину называют водородным показателем и обозначают pH :

$$pH = -\lg[\text{H}^+].$$

Определение величины pH воды имеет большое значение при оценке качества природных вод, при оценке коррозионности воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок, при утилизации бытовых и заводских стоков.

Величина концентрации ионов водорода в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5–8,5; атмосферных осадках – 4,6–6,1; болотах – 5,5–6,0; океане – 7,9–8,3 *pH*. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина *pH* для большинства речных систем составляет 6,8–7,4; летом – 7,4–8,2.

На величину *pH* поверхностных вод влияет состояние карбонатно-го равновесия, интенсивность процессов фотосинтеза и распада органических веществ, содержание гумусовых веществ.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Для определения водородного показателя проба воды отбирается из водного объекта или системы водоотведения и помещается в стеклянную или полимерную посуду. Определение следует проводить как можно скорее. Транспортирование пробы воды при температуре ниже температуры отбора проб в водном объекте. Максимально рекомендуемый срок хранения не более 6 часов.

2. Подготовка к выполнению измерений

1. Подготовку иономера и электродов к работе проводят в соответствии с требованиями, приведенными в инструкции по эксплуатации иономера и в паспортах на электроды.

2. Температура анализируемых проб и градуировочных растворов не должна различаться более чем на 3° С. Пробу перед измерением термостатируют или используют иономер в режиме термокомпенсации.

3. Приготовление растворов.

3.1. Для градуировки иономера применяют образцовые буферные растворы, приготовленные из стандарт-титров согласно инструкции по их применению.

3.2. Насыщенный раствор калия хлорида для заполнения электрода сравнения. На технических весах взвешивают (37,0±0,01) г калия хлорида, растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды и охлаждают.

4. Градуировку иономера осуществляют не менее двух раз в неделю не менее чем по трем рабочим эталонам (буферным растворам) с номинальными значениями *pH* = 1,65; 6,86; 9,18 при (25±1)° С. Процедура градуировки описана в инструкции по эксплуатации иономера.

3. Выполнение измерений

Для определения величины pH существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины pH . Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении pH окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод. Пробу наливают в стакан вместимостью 100 см³, измеряют температуру раствора и при необходимости термостатируют. При проведении анализа непосредственно на месте отбора проб для измерений используют иономер в режиме термокомпенсации.

Погружают в раствор измерительный электрод и электрод сравнения и определяют значение pH . После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для каждой пробы проводят два параллельных определения.

Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом.

Электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой, в которую залита суспензия $AgCl$ в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения pH стеклянный электрод погружают в испытуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ). В этот же раствор напрямую или через электролитический ключ погружают электрод сравнения.

Образуется гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного электрода и электрода сравнения. В полученной системе перенос электронов от хлорсеребряного электрода к электроду сравнения, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности

потенциалов, сопровождается переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испытуемый раствор. Если считать концентрацию ионов H^+ внутри стеклянного электрода постоянной, то измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, то есть pH исследуемого раствора.

4. Вычисление результатов измерений

За величину pH принимают показания, считываемые с индикатора прибора. По результатам двух параллельных определений рассчитывают среднее арифметическое значение pH :

$$pH = (pH_1 + pH_2) / 2.$$

5. Оформление результатов измерений

Результат измерений концентрации водородных ионов представляется в виде:

$$pH \pm \Delta,$$

где $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$ ($\pm \Delta = 0,1$).

Оборудование, материалы и реактивы

1. Измеритель pH растворов (прил. 2, рис. 11).
2. Весы лабораторные технические с погрешностью взвешивания не более $\pm 0,001$ г (прил. 2, рис. 6).
3. Колбы мерные стеклянные вместимостью 1000 см³.
4. Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 100 см³.
5. Бутыли стеклянные или полиэтиленовые светонепроницаемые вместимостью от 150 до 1000 см³ для отбора проб и хранения растворов.
6. Стандарт-титр: калий тетраоксалат ($pH = 1,68$).
7. Стандарт-титр: калий дигидрофосфат, натрий моногидрофосфат ($pH = 6,86$).
8. Стандарт-титр: натрий тетраборат ($pH = 9,18$).
9. Калия хлорид.
10. Дистиллятор или бидистиллятор (прил. 2, рис. 1 и 2).
11. Вода дистиллированная.
12. Бумага фильтровальная лабораторная.

Вопросы для самоконтроля

1. Как связаны между собой концентрации водородных ионов и гидроксильных ионов?
2. Перечислить преимущества и недостатки колориметрического метода по сравнению с потенциометрическим методом.
3. Что произойдет с концентрацией водородных ионов, если увеличится концентрация гидроксильных ионов?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $pH \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 3; 16].

Лабораторная работа 3

Определение удельной электропроводности воды

Цель работы – определение удельной электропроводности воды с использованием кондуктометрического метода.

Краткая характеристика электропроводности воды. Удельная электропроводность – количественная характеристика способности воды проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина, обратная электрическому сопротивлению воды при температуре 25° С, находящейся между двумя электродами с поверхностью 1 см², расстояние между которыми равно 1 см.

Природная вода представляет собой раствор смесей сильных и слабых электролитов. Минеральная часть воды состоит из ионов натрия (Na⁺), калия (K⁺), кальция (Ca²⁺), хлора (Cl⁻), сульфата (SO₄²⁻), гидрокарбоната (HCO₃⁻). Именно эти ионы и обуславливают электропроводность природных вод. Присутствие же других ионов, например трехвалентного и двухвалентного железа (Fe³⁺ и Fe²⁺), марганца (Mn²⁺), алюминия (Al³⁺), нитрата (NO₃⁻), HPO₄⁻, H₂PO₄⁻ и т. п., не столь сильно влияет на электропроводность (конечно, при условии, что эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах, как, например, это может быть в производственных или хозяйственно-бытовых сточных водах).

Удельная электропроводность воды определяется при помощи платиновых или стальных электродов, погружаемых в воду, через которые пропускается переменный ток частотой от 50 (в маломинерализованной воде) до 2000 Гц и более (в соленой воде), путем измерения электрического сопротивления. Для исключения влияния температуры измерения производятся при постоянной температуре либо приводятся к ней с использованием эмпирических формул.

Единица измерения удельной электрической проводимости – Сименс на 1 м (См/м). Для воды в качестве единицы измерения используют производные величины – милиСименс на 1 м (мСм/м) или микроСименс на 1 см (мкСм/см).

Между величиной удельной электропроводности и минерализацией природных вод одного и того же гидрохимического класса может быть установлена тесная корреляционная связь, форма которой различна для вод разных классов вследствие неодинаковой удельной электропроводности растворов хлоридных, сульфатных и карбонатных солей.

Удельная электропроводность — характеристика химического состояния воды, очень удобная для полевого экспресс-анализа качества воды, для оценки пространственной неоднородности воды в реках и водоемах в синхронных съемках и скорости смешения водных масс с различной минерализацией, для автоматической регистрации изменения состава воды в водохранилищах и реках, для мониторинга водных объектов суши и подземных вод.

Измерение удельной электрической проводимости осуществляется кондуктометрическим методом с помощью специальных приборов — кондуктометров.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Для определения удельной электропроводности проба воды отбирается из водного объекта или системы водоотведения и помещается в стеклянную или полимерную посуду. Определение следует проводить сразу на месте отбора пробы воды. Транспортирование пробы рекомендуется при температуре воды, охлажденной до 2–5° С. Максимально рекомендуемый срок хранения не более 24 часов.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Градуировочный раствор хлорида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

3,7280 г хлорида калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 105° С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

2. Градуировочный раствор хлорида калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Отбирают 25 см³ раствора хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Удельная проводимость градуировочных растворов хлорида калия с концентрацией 0,1 и 0,01 при (25±5)° С составляет соответственно 12890 и 1412 мкСм/см.

3. Подготовка к выполнению измерений

1. Подготовку кондуктометра к работе проводят в соответствии с требованиями, приведенными в инструкции по эксплуатации прибора.

2. Температура анализируемых проб и градуировочных растворов не должна различаться более чем на 3° С. Пробу перед измерением термостатируют или используют прибор с термокомпенсатором.

3. Процедуру градуировки кондуктометра осуществляют согласно инструкции по эксплуатации прибора.

4. Выполнение измерений

Измерительный датчик ополаскивают дистиллированной водой, дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение удельной электрической проводимости в соответствии с инструкцией по эксплуатации кондуктометра.

При отсутствии в кондуктометре термокомпенсатора пробу воды необходимо выдержать 10 минут в термостате при 25° С или измерить действительную температуру пробы и ввести температурную поправку в результат измерения удельной электропроводности. Для каждой пробы проводят не менее двух параллельных измерений.

5. Вычисление результатов измерений

За величину УЭП принимают показания, считываемые с индикатора прибора. По результатам двух параллельных определений рассчитывают среднее арифметическое значение УЭП:

$$\text{УЭП} = (\text{УЭП}_1 + \text{УЭП}_2) / 2.$$

6. Оформление результатов измерений

Окончательный результат анализа представляют в виде:

$$\text{УЭП} \pm \Delta, \text{ мкСм/см},$$

где $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$.

Оборудование, материалы и реактивы

Измерение удельной электрической проводимости осуществляется кондуктометрическим методом с помощью специальных приборов – кондуктометров.

1. Кондуктометр электрического сопротивления с погрешностью не более $\pm 5\%$ (прил. 2, рис. 12).

2. Весы аналитические 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
3. Колбы мерные не ниже 2 класса точности вместимостью 250 см³, 500 см³.
4. Пипетка с одной меткой вместимостью 25 см³.
5. Стаканы химические вместимостью 50 см³.
6. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
7. Воронка лабораторная диаметром 5–6 см.
8. Шкаф сушильный общелабораторный.
9. Сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды вместимостью 500–1000 см³ и 50–100 см³.
10. Калий хлористый (хлорид калия).
11. Вода бидистиллированная.
12. Вода дистиллированная.
13. Фильтровальная бумага.
14. Дистиллятор или бидистиллятор (прил. 2, рис. 1 и 2).

Вопросы для самоконтроля

1. Какой физический смысл вкладывается в понятие удельной электропроводности воды?
2. Какая связь существует между величиной удельной электропроводности и минерализацией природных вод при одинаковом гидрохимическом классе воды?
3. От чего зависит величина удельной электропроводности воды?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: УЭП ± Δ, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 3; 16].

Лабораторная работа 4

Определение общей жесткости воды

Цель работы – определение жесткости воды методом, который основан на способности ионов кальция и магния в среде буферного раствора ($pH = 9-10$) образовывать с трилоном *B* малодиссоциированные комплексы.

Краткая характеристика жесткости воды. Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют общей жесткостью. Общая жесткость воды подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при $pH = 8,3$) кальция и магния, и некарбонатную – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной.

В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочно-земельных металлов, обуславливающих жесткость воды, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и других процессов растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Жесткость воды в настоящее время выражают в миллимолях количества вещества эквивалентов (КВЭ) Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм^3 воды – ммоль/ дм^3 КВЭ. $1 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ соответствует количеству любого вещества в мг/л, равному его молекулярной массе, разделенной на валентность. Миллимоль КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} равны соответственно 20,04 и 12,16 мг/ммоль.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения жесткости воды помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду. Пробы хранят в темном месте не более 6 месяцев. Мутные пробы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Приготовление раствора трилона *Б* с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ. Растворяют 3,72 г трилона *Б* в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору хлорида цинка согласно РД 52.24.395-2007. Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

2. Приготовление раствора хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ. 0,35 г металлического цинка, смоченного небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, промывают дистиллированной водой. В течение 1 часа цинк сушат в сушильном шкафу при температуре 105° С, охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до четвертого знака после запятой.

3. Приготовление аммонийно-аммиачного буферного раствора. В мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды растворяют 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде.

4. Приготовление индикатора эриохрома чёрного *T*. 0,5 г эриохрома чёрного *T* и 50 г хлорида натрия тщательно растирают в ступке. Хранят в склянке из темного стекла.

5. Определение молярной концентрации хлорида цинка. В мерную колбу вместимостью 500 см³ вносят 10–15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты, затем количественно переносят навеску. Цинк растворяют. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Молярную концентрацию хлорида цинка C_{Zn} , моль/дм³ КВЭ, в полученном растворе рассчитывают по формуле

$$C_{Zn} = q/32,69 \cdot V,$$

где q – навеска металлического цинка, г; 32,69 – молярная масса эквивалента цинка ($1/2 Zn^{2+}$), г/моль; V – вместимость мерной колбы, dm^3 .

Значение C_{Zn} округляют до четырех значащих цифр. Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

6. Установление точной концентрации раствора трилона *Б*. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 пипеткой с одной меткой вносят 10 см^3 раствора хлорида цинка, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 буферного раствора и $70\text{--}100$ мг индикатора эриохрома черного *T*. Содержимое колбы перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором трилона *Б* до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую.

Молярную концентрацию раствора трилона *Б* C_{Tr} , моль/ dm^3 КВЭ, рассчитывают по формуле

$$C_{Tr} = C_{Zn} \cdot V_{Zn} / V_{Tr},$$

где C_{Zn} – молярная концентрация раствора хлорида цинка C_{Zn} , моль/ dm^3 КВЭ; V_{Tr} – объем раствора трилона *Б*, пошедший на титрование, cm^3 ; V_{Zn} – объем раствора хлорида цинка, cm^3 .

3. Подготовка и выполнение измерений

Выбор условий титрования. Для определения объема аликвоты пробы воды, необходимой для выполнения измерения жесткости, проводят оценочное титрование. Для этого отбирают 10 см^3 воды, добавляют $0,5\text{ см}^3$ буферного раствора, $7\text{--}10$ мг индикатора эриохрома черного *T* титруют раствором трилона *Б* до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. По величине израсходованного раствора трилона *Б* выбирают из табл. 4.1 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости.

Таблица 4.1

Объем пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений жесткости

| Предполагаемая жесткость воды, моль/ dm^3 КВЭ | Объем раствора трилона <i>Б</i> , израсходованный при оценочном титровании, cm^3 | Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, cm^3 |
|---|--|---|
| менее 4 | менее 2 | 100 |
| от 4 до 8 | от 2 до 4 включительно | 50 |

| | | |
|---|---|--|
| Предполагаемая жесткость воды, моль/дм ³ КВЭ | Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см ³ | Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см ³ |
| свыше 8 до 16 | свыше 4 до 8 включительно | 25 |
| свыше 16 | свыше 8 | 10 |

Титрование. В коническую колбу вместимостью 250 см³ пипеткой с одной меткой отмеривают объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 5 см³ буферного раствора, 70–100 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. Титрование повторяют. За результат принимают среднее значение объемов трилона Б. Расхождение объемов раствора трилона Б в параллельных титрованиях не должно превышать величин, указанных в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

| Объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см ³ | Допустимое расхождение объемов трилона Б, см ³ |
|--|---|
| менее 4 | 0,05 |
| от 4 до 12 включительно | 0,10 |
| свыше 12 до 16 включительно | 0,15 |
| свыше 16 | 0,20 |

Устранение мешающих влияний. Если проба заметно окрашена – затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу необходимо перед выполнением измерений пропустить со скоростью 3–5 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15–20 см). Первые 25–30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

4. Вычисление результатов измерений

Общую жесткость воды X , моль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$X = C_{тр} \cdot V_{пр} \cdot 1000/V,$$

где $C_{тр}$ – концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ КВЭ; $V_{пр}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³; V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³.

5. Оформление результатов измерений

Результат измерений общей жесткости представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ},$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 4.3); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 4.3).

Таблица 4.3

| Диапазон значений измеряемой жесткости, ммоль/дм ³ КВЭ | Показатель повторяемости σ_r , ммоль/дм ³ КВЭ | Показатель точности $\pm \Delta$, ммоль/дм ³ КВЭ |
|---|---|--|
| от 0,06 до 2,0 | $0,004 + 0,0045 \cdot X$ | $0,037 + 0,040 \cdot X$ |
| свыше 2,0 до 13,0 | $0,0045 \cdot X$ | $-0,05 + 0,073 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Колбы мерные 2 класса точности вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³, 50 см³, 100 см³.
5. Бюретки 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³.
6. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³, 1000 см³.
7. Колбы конические вместимостью 250 см³, 500 см³.
8. Стаканы вместимостью 100 см³, 250 см³.
9. Воронки лабораторные диаметром 56 мм.
10. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
11. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
12. Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2,0 см и длиной 25–30 см.
13. Слянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися и притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

14. Посуда полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
15. Холодильник бытовой.
16. Ступка № 3.
17. Эксикатор.
18. Палочки стеклянные.
19. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента».
20. Реактивы: цинк гранулированный, аммоний хлористый, аммиак водный, натрий хлористый, кислота соляная концентрированная, эриохром черный *T*, уголь активный, вода дистиллированная, трилон *B*.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества, содержащиеся в воде, формируют её жесткость?
2. Почему жесткость выражается в миллимолях количества вещества эквивалентов (ммоль/дм³), а не в весовых единицах измерения (мг/дм³)?
3. Пояснить термины: «общая жесткость», «карбонатная жесткость» и «некарбонатная жесткость».

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 4; 16].

Лабораторная работа 5

Определение сухого остатка

Цель работы – определение массовой концентрации сухого остатка гравиметрическим методом, основанным на взвешивании высушенного при температуре 105°C остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды.

Краткая характеристика сухого остатка. Сухой остаток характеризует содержание в воде нелетучих растворенных (главным образом минеральных) и органических веществ, температура кипения которых превышает $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения сухого остатка (объемом не менее 500 см^3) помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду, предварительно ополоснув отбираемой водой. Пробы воды анализируются в день отбора и не подлежат консервации.

2. Используемые материалы, растворы и реактивы

1. Фильтры обеззоленные «белая лента».
2. Вода дистиллированная.
3. Силикагель технический.

3. Подготовка и выполнение измерений

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Профильтрованную через бумажный фильтр «белая лента» аликвотную часть пробы воды (согласно табл. 5.1) помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют не более чем на $3/4$ объема.

После выпаривания внешнюю поверхность чашки вытирают и помещают в сушильный шкаф, нагретый до $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ на 3 часа, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Таблица 5.1

| Диапазон массовой концентрации сухого остатка, мг/дм ³ | Объем аликвотной части пробы, см ³ |
|---|---|
| от 50 до 500 | 100 |
| свыше 500 до 1000 | 50 |
| свыше 1000 до 10000 | 25 |

Одновременно выполняют два параллельных измерения массовой концентрации сухого остатка.

4. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию сухого остатка X , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - m_2) \cdot 1000/V,$$

где m_1 – масса чашки с высушенным остатком, мг; m_2 – масса пустой чашки, мг; V – объём аликвоты пробы воды, см³.

5. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации сухого остатка представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $(X_1 - X_2) < d$ (табл. 5.2); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 5.2).

Таблица 5.2

| Диапазон измерений массовой концентрации сухого остатка, мг/дм ³ | Норматив оперативного контроля сходимости d , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|---|--|---|
| от 50 до 200 | $0,22 \cdot X$ | $0,19 \cdot X$ |
| свыше 200 до 5000 | $0,10 \cdot X$ | $0,09 \cdot X$ |
| свыше 5000 до 25000 | $0,04 \cdot X$ | $0,05 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Цилиндры мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

3. Чашки выпаривательные.
4. Эксикатор.
5. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
6. Баня водяная.
7. Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500–1000 см³ для отбора и хранения проб.

Вопросы для самоконтроля

1. В какой степени концентрация сухого остатка характеризует минерализацию воды?
2. Можно ли консервировать пробу воды для определения сухого остатка?
3. Какова величина сухого остатка в природных и сточных водах?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 8; 16].

Лабораторная работа 6

Определение гидрокарбонатов и щелочности воды

Цель работы – определение гидрокарбонатов и щелочности воды методом, основанным на титровании пробы раствором соляной кислоты, в результате чего карбонаты и гидрокарбонаты образуют угольную кислоту, которая сразу распадается на углекислый газ и воду.

Краткая характеристика гидрокарбонатов. Под щелочностью природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. Этот параметр также часто называют буферной емкостью воды, имея в виду способность воды нейтрализовывать коррозионное воздействие кислот.

Различают три формы щелочности – свободную, карбонатную и общую.

Свободная щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование воды до pH 8,3.

Карбонатная щелочность характеризуется присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) и определяется количеством кислоты, необходимой для перевода карбонатов и гидрокарбонатов в угольную кислоту.

Под общей щелочностью подразумевается сумма содержащихся в воде гидроксильных ионов (OH^-) и анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов), которые, в свою очередь, гидролизуются, образуют гидроксильные ионы. Поскольку в большинстве природных вод преобладают карбонаты, то обычно различают лишь гидрокарбонатную и карбонатную щелочность. В редких случаях при $pH > 8,5$ возникает гидратная щелочность.

Карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в поверхностных водах суши. Количественное соотношение между ними определяется состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависит от величины pH (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Мольные доли, %, производных угольной кислоты,
в зависимости от рН

| Форма нахождения | рН | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8,3 | 9 | 10 | 11 |
| $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ | 99,5 | 95,4 | 87,7 | 17,3 | 2,0 | 1,0 | 0,2 | — | — |
| HCO_3^- | 0,5 | 4,6 | 32,3 | 82,7 | 97,4 | 97,8 | 94,1 | 62,1 | 14,3 |
| CO_3^{2-} | — | — | — | — | 0,6 | 1,2 | 5,7 | 37,5 | 85,7 |

Гидрокарбонаты – кислые соли угольной кислоты H_2CO_3 , являются производными первой ступени диссоциации угольной кислоты. Преобладают в воде в интервале рН 6,0–10,0. Формула аниона: HCO_3^- . Гидрокарбонаты разлагаются при нагревании с образованием углекислого газа, воды и карбонатов.

Карбонаты – продукт второй ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при рН > 7.

Основными источниками поступления гидрокарбонатов и карбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности.

Концентрация гидрокарбонатов в поверхностных водах суши колеблется в широких пределах (10–500 мг/дм³) и подвержена заметным сезонным изменениям. Содержание карбонатов значительно ниже и редко превышает единицы миллиграммов в кубическом дециметре.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробу воды помещают в полиэтиленовую тару, заполняя ее до краев водой так, чтобы не остался воздух, герметично закрывают. Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов желательно проводить в день отбора. Если это невозможно, пробу хранят в холодильнике не более суток.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Дистиллированная вода, свободная от CO_2 . Дистиллированную воду кипятят 15–20 минут и охлаждают до комнатной температуры

в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с подсоединенной к ней хлоркальциевой трубкой с натронной известью.

2. Раствор соляной кислоты 0,05 моль/дм³ КВЭ. Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в герметично закрытой посуде.

3. Раствор соляной кислоты 0,02 моль/дм³ КВЭ. Отбирают пипеткой с одной меткой 100 см³ кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³ КВЭ, помещают в мерную колбу на 250 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

3. Подготовка и выполнение измерений

1. В стакан вместимостью 150 см³ отбирают пипеткой или мерным цилиндром аликвоту анализируемой пробы согласно табл. 6.2 и помещают на магнитную мешалку. Опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды, измеряют исходное значение *pH* пробы.

Таблица 6.2

Рекомендуемые условия выполнения измерений в зависимости от предполагаемой величины щелочности

| Величина щелочности, ммоль/дм ³ КВЭ | До 0,8 включительно | Свыше 0,8 до 2,4 включительно | Свыше 2,4 до 4,9 включительно | Свыше 4,9 |
|---|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| Объем аликвоты пробы, см ³ | 100 | 100 | 50 | 50 |
| Вместимость бюретки, см ³ | 5 | 5 | 5 | 10 |
| Концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм ³ | 0,02 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |

2. При *pH* пробы < 8,3 опускают наконечник бюретки в пробу и титруют при постоянном перемешивании раствором соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³ или 0,02 моль/дм³ из бюретки вместимостью 5 см³ или 10 см³ в зависимости от предполагаемой величины щелочности (табл. 6.2) до *pH* 4,50±0,02. Записывают объём раствора кислоты и продолжают титрование до *pH* 4,20±0,02. Выполняют титрование с другой аликвотой пробы. За результат принимают среднее значение объемов раствора кислоты, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,1 см³ при концентрации кислоты 0,02 моль/дм³ и 0,05 см³ при концентрации кислоты 0,05 моль/дм³.

3. Если pH раствора превышает 8,3, проводят титрование медленно, по каплям, до достижения pH 8,30–8,34. Записывают объём раствора кислоты и продолжают титрование согласно пункту 2.

4. Вычисление результатов измерений

1. Величину щелочности рассчитывают по формулам:

1) при объёме раствора кислоты более $3,5 \text{ см}^3$ с концентрацией кислоты $0,02 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ или более $1,4 \text{ см}^3$ с концентрацией кислоты $0,05 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ:

$$X = V_{0,1} \cdot C_k \cdot 1000/V;$$

2) при объёме раствора $3,5 \text{ см}^3$ и менее с концентрацией кислоты $0,02 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ:

$$X = (2V_{0,1} - V_{0,2}) \cdot C_k \cdot 1000/V,$$

где $V_{0,1}$ – общий объём раствора кислоты, пошедший на титрование до pH 4,50, см^3 ; $V_{0,2}$ – общий объём раствора кислоты, пошедший на титрование до pH 4,20, см^3 ; C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм^3 КВЭ; V – объём аликвоты анализируемой пробы воды, см^3 .

2. Массовую концентрацию гидрокарбонатов определяют по формулам:

1) при отсутствии карбонатов и величине щелочности более $0,7 \text{ ммоль/дм}^3$ КВЭ:

$$X_{\text{эк}} = 61,02 \cdot V_{\kappa,1} \cdot C_k \cdot 1000/V;$$

2) при отсутствии карбонатов и величине щелочности $0,7 \text{ ммоль/дм}^3$ КВЭ и менее:

$$X_{\text{эк}} = 61,02 \cdot (V_{\kappa,1} - V_{\kappa,2}) \cdot C_k \cdot 1000/V,$$

где $V_{\kappa,1}$ – объём раствора кислоты, пошедший на титрование до pH 4,5, см^3 ; $V_{\kappa,2}$ – объём раствора кислоты, пошедший на титрование до pH 4,2, см^3 ; C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм^3 КВЭ; V – объём аликвоты анализируемой пробы воды, см^3 ; 61,02 – масса моля гидрокарбонат-аниона, г/моль ; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

В присутствии карбонатов объём кислоты, пошедший на титрование гидрокарбонатов, вычисляется по формулам:

$$V_{\kappa,1} = V_{0,1} - 2 \cdot V_{\kappa,3};$$

$$V_{\kappa,2} = V_{0,2} - 2 \cdot V_{\kappa,3};$$

где $V_{0,1}$ – общий объём раствора кислоты, пошедший на титрование до $pH\ 4,5$, см³; $V_{0,2}$ – общий объём раствора кислоты, пошедший на титрование до $pH\ 4,2$, см³; $V_{к,3}$ – объём раствора кислоты, пошедший на титрование до $pH\ 8,3$, см³.

5. Оформление результатов измерений

1. Результаты измерений величины щелочности представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ},$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot (0,013 + 0,002 \cdot X)$, ммоль/дм³ КВЭ; $\pm \Delta$ – граница характеристики погрешности измерений данной величины щелочности при вероятности $P = 0,95$ ($\pm \Delta = 0,037 + 0,005 \cdot X$), ммоль/дм³ КВЭ.

2. Результат измерения массовой концентрации гидрокарбонатов представляют в виде:

$$X_{\text{ек}} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где $X_{\text{ек}}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 6.3); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 6.3).

Таблица 6.3

| Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| от 10,0 до 500,0 включительно | $0,8 + 0,002 \cdot X_{\text{ек}}$ | $2,3 + 0,005 \cdot X_{\text{ек}}$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. рН-метр с точностью измерения 0,05 единиц pH со стеклянным электродом.
2. Стаканы химические низкие вместимостью 150 см³.
3. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 50 см³, 100 см³.
4. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³.
5. Бюретка 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³.

6. Цилиндры мерные вместимостью 50 см³, 100 см³.
7. Трубка хлоркальциевая ТХ-П, ТХ-У.
8. Трубки соединительные из силиконовой резины, стеклянные с внутренним диаметром 5–6 мм.
9. Пробки резиновые.
10. Магнитная мешалка с перемешивающими элементами.
11. Холодильник бытовой.
12. Колбы конические вместимостью 250 см³.
13. Колба с тубусом (Бунзена).
14. Колбы мерные вместимостью 250 см³, 2000 см³.
15. Реактивы: кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/дм³, натронная известь.

Вопросы для самоконтроля

1. Что является продуктом второй ступени диссоциации угольной кислоты?
2. В каких пределах колеблется концентрация гидрокарбонатов в поверхностных водах суши?
3. При каком *pH* в природной воде появляются карбонаты и какова их концентрация?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 9; 16].

Лабораторная работа 7

Определение массовой концентрации хлоридов

Цель работы – определение массовой концентрации хлоридов методом, основанным на образовании труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой пробе. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором (хроматом калия) с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра.

Определению хлоридов может мешать цветность пробы, которая устраняется пропусканием воды через колонку с активированным углем. Мешающее влияние карбонатов, аммиака, сульфидов можно устранить разбавлением пробы.

Краткая характеристика хлоридов. Хлориды – соли соляной кислоты, которые есть почти во всех природных водах. Не имеют ничего общего с активным хлором.

Содержание хлоридов в природных водах колеблется в широких пределах (от долей миллиграмма до нескольких граммов на литр) и обусловлено вымыванием соледержащих пород или сбросом в водоемы промышленных и бытовых сточных вод.

Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Концентрация хлоридов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением общей минерализации воды.

Хлориды не склонны к образованию ассоциированных ионных пар. Из всех анионов хлориды обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабовыраженной способностью к сорбции взвешенными веществами и потреблением водными организмами. Повышенное содержание хлоридов ухудшает вкусовые качества воды, делает ее малопригодной для питьевого водоснабжения и ограничивает применение в технических и хозяйственных целях, а также для орошения сельскохозяйственных угодий.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов – 300 мг/дм³, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 350 мг/дм³.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Хлориды относятся к устойчивым компонентам водной среды. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду, не консервируют, хранят при комнатной температуре.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией $0,02$ моль/дм³. Взвешивают на весах $3,40$ г нитрата серебра и растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в дистиллированной воде. Доводят до метки и перемешивают. Раствор отстаивают в течение нескольких дней и сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из темного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже одного раза в месяц.

2. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией $0,05$ моль/дм³. Взвешивают на весах $8,49$ г нитрата серебра и растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в дистиллированной воде. Доводят до метки и перемешивают. Раствор отстаивают в течение нескольких дней и сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из темного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже одного раза в месяц.

3. Аттестованный раствор с молярной концентрацией хлоридов $0,01410$ моль/дм³ и массовой концентрацией $0,5$ мг/см³. Для приготовления аттестованного раствора вскрывают ампулу ГСО (государственного стандартного образца) с массовой концентрацией хлорид-ионов $10,0$ мг/см³ и отбирают $5,0$ см³ образца с помощью пипетки с одной меткой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объём до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4. Раствор хромата калия, 10%-ный. В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 25 г хромата калия. Добавляют для удаления хлоридов по каплям 10%-ный раствор нитрата серебра до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 150 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла.

5. Раствор нитрата серебра, 10%-ный. В 90 см³ дистиллированной воды растворяют 10 г нитрата серебра и прибавляют 1–2 капли кон-

центрированной азотной кислоты. Отстаивают не менее суток, сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

6. Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³. В 500 см³ дистиллированной воды растворяют 3,5 см³ концентрированной азотной кислоты.

7. Раствор гидроксида натрия, 0,4%-ный. В 500 см³ дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида натрия. Хранят в полиэтиленовой посуде.

3. Установление точной концентрации раствора нитрата серебра

1. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³. В коническую колбу емкостью 250 см³ с помощью пипетки с одной меткой вместимостью 10 см³ помещают 10 см³ аттестованного раствора хлоридов с концентрацией 0,01410 моль/дм³, добавляют 90 см³ дистиллированной воды и 1 см³ хромата калия, перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют и при отсутствии расхождений в объемах раствора нитрата серебра более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 100 см³ дистиллированной воды.

2. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³. В коническую колбу емкостью 250 см³ с помощью пипетки с одной меткой вместимостью 25 см³ помещают 25 см³ аттестованного раствора хлоридов с концентрацией 0,01410 моль/дм³, добавляют 75 см³ дистиллированной воды и 1 см³ хромата калия, перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют и при отсутствии расхождений в объемах раствора нитрата серебра более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 100 см³ дистиллированной воды.

Молярную концентрацию раствора нитрата серебра M_2 , моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$M_2 = M_1 \cdot V_1 / (V_2 - V_{хол}),$$

где M_1 – молярная концентрация аттестованного раствора хлоридов, моль/дм³; V_1 – объём раствора хлоридов, см³; V_2 – объём раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование аттестованно-

го раствора хлоридов, см³; $V_{хол}$ – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см³.

4. Подготовка и выполнение измерений

При исследовании пробы воды неизвестного состава проводят предварительную оценку концентрации хлоридов.

В пробирку приливают 5 см³ анализируемой воды, добавляют 2 капли раствора азотной кислоты 0,5 моль/дм³ и 3 капли 10%-ного раствора нитрата серебра. По характеру появляющейся мути (осадка) оценивают ориентировочную концентрацию хлоридов в соответствии с табл. 7.1.

Таблица 7.1

Предварительная оценка содержания хлоридов
в неизвестной пробе воды

| Характер помутнения пробы | Ориентировочная концентрация хлоридов, мг/дм ³ | Объём аликвоты пробы, необходимый для анализа, см ³ |
|---------------------------|---|--|
| Слабая муть | от 1 до 10 | 100 |
| Сильная муть | свыше 10 до 50 | |
| Плавающие хлопья | свыше 50 до 100 | |
| Оседающие хлопья | свыше 100 до 250 | |
| Белый объемистый осадок | свыше 250 | 50 |
| Белый объемистый осадок | свыше 800 | 25 |

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают пипеткой с одной меткой аликвоту пробы воды, объем которой зависит от предполагаемой концентрации хлоридов (табл. 7.1). Если объем аликвоты пробы меньше 100 см³, то ее разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой.

Проба должна иметь величину pH 6–9, в противном случае доводят pH до нужного значения с помощью раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, или 0,4%-ного раствора гидроксида натрия по индикаторной бумаге. Добавляют 1 см³ раствора хромата калия и при постоянном перемешивании медленно титруют из бюретки раствором нитрата серебра. При массовой концентрации хлоридов 50 мг/дм³ и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³, более 50 мг/дм³ – 0,05 моль/дм³.

При титровании вначале появляется белый осадок хлорида серебра. При приближении к конечной точке титрования возникает оранжевая ок-

раска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют по исчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора нитрата серебра.

Титрование повторяют, чтобы расхождение в объёмах раствора нитрата серебра не превышало 0,1 см³ при объёме нитрата серебра до 10 см³ включительно и 0,2 см³ при объёме нитрата серебра более 10 см³. За результат принимают их среднее значение. Одновременно выполняют титрование холостой пробы из 100 см³ дистиллированной воды.

Устранение мешающих влияний. Если анализируемая проба имеет высокую цветность, мешающую выполнению титрования, то ее устраняют разбавлением пробы или пропуском воды через колонку с активированным углем, при этом первые 40–50 см³ воды, прошедшие через колонку, следует отбросить. Мешающее влияние карбонатов и аммиака устраняют подкислением пробы до *pH* 6–7. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды разрушают, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 см³ перекиси водорода и оставляя на 10 минут.

5. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = 35,45 \cdot (V - V_{\text{хол}}) \cdot M \cdot 1000 / V_1,$$

где 35,45 – масса моля хлорид-иона, г/моль; V – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³; M – молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм³; V_1 – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³; $V_{\text{хол}}$ – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см³; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

Если для устранения цветности пробу разбавляли, то полученный результат следует умножить на коэффициент разбавления.

6. Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 7.2); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 7.2).

Таблица 7.2

| Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|---|--|---|
| от 10,0 до 250 | $0,6 + 0,004 \cdot X$ | $1,4 + 0,030 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Бюретка 2 класса точности вместимостью 25 см³.
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³.
5. Цилиндры мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.
6. Воронки лабораторные диаметром 56 мм, 75 мм.
7. Колбы конические вместимостью 250 см³, 500 см³.
8. Пробирка коническая вместимостью 10 см³.
9. Колбы мерные вместимостью 100 см³, 500 см³, 1000 см³.
10. Капельница вместимостью 25–50 см³.
11. Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2 см и длиной 25–30 см.
12. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
13. Посуда полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 250 см³, 500 см³ с закручивающимися пробками.
14. Слянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или пластиковыми пробками.
15. Вода дистиллированная.
16. Государственный стандартный образец состава водных растворов хлорид-ионов.
17. Реактивы: серебро азотнокислое (нитрат серебра), калий хромовокислый (хромат калия), кислота азотная концентрированная, кислота соляная, натрия гидроокись (гидроксид натрия), водорода перекись, уголь активный, универсальная индикаторная бумага, фильтры обеззоленные «белая лента».

Вопросы для самоконтроля

1. Как провести предварительную оценку содержания хлоридов в неизвестной пробе воды?
2. Как устранить мешающие влияния при определении концентрации хлоридов?
3. Какая предельно допустимая концентрация хлоридов установлена для водных объектов рыбохозяйственного назначения, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 14; 16].

Лабораторная работа 8

Определение сульфатов

Цель работы – определение сульфатов методом, основанным на образовании труднорастворимого сульфата свинца при прибавлении раствора нитрата свинца к анализируемой пробе воды. После осаждения сульфатов избыток ионов свинца реагирует с индикатором (дити-зоном) с образованием комплексного соединения. Окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Краткая характеристика сульфатов. Сульфаты – минералы, соли серной кислоты H_2SO_4 . Главным источником сульфатов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса, а также окисления сульфидов и серы.

Сульфаты активно участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под действием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов. Растения и другие автотрофные организмы извлекают растворенные в воде сульфаты для построения белкового вещества. После отмирания живых клеток гетеротрофные бактерии освобождают серу протеинов в виде сероводорода, легко окисляемого до сульфатов в присутствии кислорода.

Ионная форма SO_4^{2-} характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных пар типа $CaSO_4$, $MgSO_4$.

Содержание сульфатных ионов в растворе ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция. При низких концентрациях кальция, а также в присутствии посторонних солей концентрация сульфатов может значительно повышаться.

Из антропогенных источников сульфатов в первую очередь надо упомянуть шахтные воды и промышленные стоки производств, в которых используется серная кислота. Сульфаты выносятся также со сточными водами коммунального хозяйства и сельскохозяйственного производства.

Концентрация сульфата в природной воде имеет широкие пределы. В речных водах и водах пресных озер содержание сульфатов часто колеблется от 5–10 до 60 мг/дм³, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм³. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно больших величин.

Концентрация сульфатов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям и обычно коррелирует с изменением общей минерализации воды. Важнейшим фактором, определяющим режим сульфатов, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоками. Заметное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, биологическая обстановка в водном объекте и хозяйственная деятельность человека.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения сульфатов помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду. Пробы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», хранят в холодильнике не более 7 дней.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор нитрата свинца, 0,02 моль/дм³ КВЭ. В 450 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют 1,66 г нитрата свинца. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в плотно закрытой темной склянке.

2. Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³. Для приготовления аттестованного раствора вскрывают ампулу ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/см³ и отбирают 5,0 см³ образца с помощью пипетки с одной меткой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Добавляют 0,15–0,20 см³ раствора азотной кислоты 0,1 моль/дм³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250 мг/дм³. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

3. Приготовление индикатора. 0,1 г дитизона и 5 г бензойной кислоты растирают в фарфоровой ступке. Хранят в плотно закрытой темной склянке.

4. Раствор метилового оранжевого, 0,05%-ный. 50 мг метилового оранжевого растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке до изменения цвета или помутнения.

5. Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³. 1,4 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют в 200 см³ дистиллированной воды.

6. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³. 170 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют в 330 см³ дистиллированной воды.

7. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³. 84 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют в 920 см³ дистиллированной воды.

8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³. 40 г гидроксида натрия растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

9. Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³. 2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10. Раствор хлорида натрия (насыщенный). 70 г хлорида натрия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды.

11. Подготовка катионита в Н⁺-форме. 80–100 г катионита, предварительно выдержанного 2 суток в насыщенном растворе хлорида натрия, промывают 2–3 раза дистиллированной водой и на сутки заливают раствором соляной кислоты 4 моль/дм³. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают и обработку повторяют до тех пор, пока раствор перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Катионит промывают 2–3 раза дистиллированной водой, помещают в фильтрующую воронку с пористой пластиной и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/дм³ и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять 100 см³.

Проводят 8–10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до *pH* 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

12. Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца. В коническую колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой с одной меткой 10,0 см³ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³, добавляют 30 см³ этилового спирта и инди-

катор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождений в объемах раствора нитрата свинца более $0,05 \text{ см}^3$, за результат принимают среднюю величину.

Точную концентрацию раствора нитрата свинца M , моль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$M = C \cdot V / 48,03 \cdot 1000 \cdot V_1,$$

где C – массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм³; V – объем аттестованного раствора сульфатов, см³; 48,03 – молярная масса эквивалента сульфат-иона, г/моль; V_1 – объем раствора нитрата свинца, израсходованный на титрование раствора сульфатов, см³; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

3. Выполнение измерений

Титрование. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 5–10 г влажного катионита, отфильтрованного на воронке через неплотный бумажный фильтр, и ополаскивают 20–25 см³ анализируемой пробы воды. Затем вносят в колбу с катионитом 50–70 см³ анализируемой воды и выдерживают в течение 10 минут, периодически встряхивая колбу. После осаждения катионита пипеткой с одной меткой отбирают 10 см³ воды и помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см³. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (pH менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (pH около 4). Отмечают количество гидроксида натрия. Вновь отбирают 10 см³ катионированной воды в коническую колбу вместимостью 100 см³ и добавляют к ней столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают 30 см³ этилового спирта и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи конечной точки титрования титруемый раствор становится синевато-фиолетовым. Раствор нитрата свинца добавляют по одной капле, интенсивно

встряхивая титруемую пробу, до тех пор, пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Титрование повторяют. За результат принимают среднее арифметическое значение двух результатов титрования, разность между которыми не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$.

Устранение мешающих влияний. Если проба заметно окрашена, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу до катионирования необходимо пропустить со скоростью 3–5 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15–20 см). Первые 30–40 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

4. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = 48,03 \cdot V_1 \cdot M \cdot 1000 / V_2,$$

где 48,03 – молярная масса эквивалента сульфат-иона, г/моль; V_1 – объем раствора нитрата свинца, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³; M – молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³; V_2 – объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

5. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 8.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 8.1).

Таблица 8.1

| Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| от 30 до 300 | $1 + 0,010 \cdot X$ | $4 + 0,074 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Колбы мерные 2 класса точности вместимостью 100 см³, 200 см³, 500 см³.
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³.
5. Бюретки 2 класса точности вместимостью 5 см³.
6. Цилиндры мерные вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
7. Колбы конические вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.
8. Стаканы вместимостью 100 см³, 250 см³, 600 см³, 1000 см³.
9. Воронки лабораторные диаметром 56 мм.
10. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
11. Воронка фильтрующая (ВФ) с пористой пластиной пор 160 или 250.
12. Капельница вместимостью 50 см³.
13. Промывалка.
14. Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2,0 см и длиной 25–30 см.
15. Скланки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися и притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
16. Посуда полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
17. Шпатели.
18. Холодильник бытовой.
19. Ступка с пестиком № 1, 2.
20. Реактивы и материалы: государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора сульфат-ионов с концентрацией 10,0 мг/см³, свинец азотнокислый (нитрат свинца), кислота соляная концентрированная, кислота азотная концентрированная, дитизон, спирт этиловый, катионит сильнокислотный КУ-2, натрий хлористый, натрия гидроксид, метиловый оранжевый, индикатор,

универсальная индикаторная бумага, уголь активный, вода дистиллированная, фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента», бензойная кислота.

Вопросы для самоконтроля

1. С каким показателем коррелирует концентрация сульфатов в природной воде?
2. Основные источники поступления сульфатов в поверхностные водные объекты.
3. Порядок титрования и устранения мешающих влияний при определении концентрации сульфатов.

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 13; 16].

Лабораторная работа 9

Определение кальция

Цель работы – определение кальция методом, который основан на способности ионов кальция образовывать с трилоном *Б* малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) от розовой в красно-фиолетовую.

Краткая характеристика кальция. Кальций является одним из самых распространенных элементов земной коры, в природе встречается только в виде соединений. Самые распространенные минералы – диопсид, алюмосиликаты, кальцит, доломит, гипс, мел, мрамор, известняк. Основные источники поступления кальция в природные воды – процессы химического выветривания и растворения содержащих кальций минералов. Растворению способствуют микробиальные процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением водородного показателя. Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, химической промышленности и со стоками сельскохозяйственных предприятий и особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

Характерной особенностью кальция является склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы CaCO_3 . Известны достаточно устойчивые комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде. В маломинерализованных окрашенных водах до 90–100% ионов кальция могут быть связаны гумусовыми кислотами.

Концентрация кальция в поверхностных водах имеет заметные сезонные колебания: весной содержание ионов кальция повышено, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и пород.

Порядок проведения работы

1. *Отбор и хранение пробы природной или сточной воды*

Пробы воды для определения кальция помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду. Пробы хранят в темном месте не более 6 месяцев. Мутные пробы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор трилона *Б* с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ. Растворяют 3,72 г трилона *Б* в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору хлорида цинка согласно пункту 3.2.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

2. Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ. 0,35 г металлического цинка, смоченного небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, промывают дистиллированной водой. В течение 1 часа цинк сушат в сушильном шкафу при температуре 105° С, охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до четвертого знака после запятой.

3. Аммонийно-аммиачный буферный раствор. В мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды растворяют 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде.

4. Индикатор эриохром чёрный Т. 0,5 г эриохрома черного Т и 50 г хлорида натрия тщательно растирают в ступке. Хранят в склянке из темного стекла.

5. Индикатор мурексид. 0,2 г мурексида и 100 г хлорида натрия тщательно растирают в ступке. Хранят в склянке из темного стекла.

6. Раствор гидроксида натрия 8%-ный. 20 г гидроксида натрия растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

3. Подготовка к выполнению измерений

3.1. *Определение молярной концентрации хлорида цинка.* В мерную колбу вместимостью 500 см³ вносят 10–15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты, затем количественно переносят навеску. Цинк растворяют. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Молярную концентрацию хлорида цинка C_{Zn} , моль/дм³ КВЭ, в полученном растворе рассчитывают по формуле

$$C_{Zn} = q/32,69 \cdot V,$$

где q – навеска металлического цинка, г; 32,69 – молярная масса эквивалента цинка (1/2 Zn²⁺), г/моль; V – вместимость мерной колбы, дм³.

Значение C_{Zn} округляют до четырех значащих цифр. Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

3.2. Установление точной концентрации раствора трилона Б. В коническую колбу вместимостью 250 см³ пипеткой с одной меткой вносят 10 см³ раствора хлорида цинка, добавляют 90 см³ дистиллированной воды, 5 см³ буферного раствора и 70–100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см³ раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую.

Молярную концентрацию раствора трилона Б C_{Tp} , моль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$C_{Tp} = C_{Zn} \cdot V_{Zn} / V_{Tp},$$

где C_{Zn} – молярная концентрация раствора хлорида цинка C_{Zn} , моль/дм³ КВЭ; V_{Tp} – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см³; V_{Zn} – объем раствора хлорида цинка, см³.

4. Выполнение измерений

Выбор условий титрования. Для определения объема аликвоты пробы воды, необходимой для выполнения измерения массовой концентрации кальция, проводят оценочное титрование. Для этого отбирают 10 см³ воды, добавляют 0,2 см³ 8%-ного раствора гидроксида натрия, 20–30 мг индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую. По величине израсходованного раствора трилона Б выбирают из табл. 9.1 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений массовой концентрации кальция.

Таблица 9.1

Объем пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений массовой концентрации кальция

| Величина жесткости воды, моль/дм ³ КВЭ | Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см ³ | Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см ³ |
|---|---|--|
| менее 5 | менее 2 | 100 |
| от 5 до 10 | от 2 до 4 | 50 |
| свыше 10 до 20 | свыше 4 до 8 | 25 |
| свыше 20 | свыше 8 | 10 |

Титрование. В коническую колбу вместимостью 250 см³ пипеткой с одной меткой отмеривают объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 2 см³ 8%-ного раствора гидроксида натрия, 0,2–0,3 г индикатора мурексида и титруют раствором трилона *Б* до перехода окраски из розовой в краснофиолетовую. Титрование повторяют. За результат принимают среднее значение объемов трилона *Б*. Расхождение объемов раствора трилона *Б* в параллельных титрованиях не должно превышать величин, указанных в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона *Б*

| Объем раствора трилона <i>Б</i> , израсходованный на титрование, см ³ | Допустимое расхождение объемов трилона <i>Б</i> , см ³ |
|--|---|
| до 3 | 0,05 |
| свыше 3 до 8 | 0,10 |
| свыше 8 до 12 | 0,15 |
| свыше 12 | 0,20 |

Устранение мешающих влияний. Если проба заметно окрашена, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу необходимо перед выполнением измерений пропустить со скоростью 3–5 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15–20 см). Первые 25–30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

5. Вычисление результатов измерений

1. Молярную X_m , моль/дм³ КВЭ, концентрацию кальция в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_m = C_{Tr} \cdot V_{mp} \cdot 1000/V,$$

где C_{Tr} – концентрация раствора трилона *Б*, моль/дм³ КВЭ; V_{mp} – объем раствора трилона *Б*, пошедшего на титрование пробы, см³; V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

2. Массовую X , мг/дм³, концентрацию кальция в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = 20,04 \cdot X_m,$$

где 20,04 – молярная масса эквивалента кальция ($1/2 \text{ Ca}^{2+}$), г/моль;

6. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации кальция представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми ($X_1 - X_2$) не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 9.3); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 9.3).

Таблица 9.3

| Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| от 1,0 до 200,0 | $0,1 + 0,004 \cdot X$ | $0,2 + 0,063 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
2. Колбы мерные 2 класса точности вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³, 50 см³, 100 см³.
5. Бюретки 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³.
6. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³, 1000 см³.
7. Колбы конические вместимостью 250 см³, 500 см³.
8. Стаканы вместимостью 100 см³, 250 см³.
9. Воронки лабораторные диаметром 56 мм.
10. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
11. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
12. Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2,0 см и длиной 25–30 см.

13. Слянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися и притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
14. Посуда полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
15. Холодильник бытовой.
16. Ступка № 3.
17. Эксикатор.
18. Палочки стеклянные.
19. Реактивы и материалы: цинк гранулированный, аммоний хлористый, аммиак водный, натрий хлористый, кислота соляная концентрированная, эриохром черный *T*, уголь активный, вода дистиллированная, трилон *B*, фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», гидроксид натрия, мурексид (пурпурат аммония).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие распространенные в земной коре минералы содержат кальций?
2. Правила отбора, хранения и консервации пробы воды, содержащей соединения кальция.
3. С какой целью перед измерением пробу воды пропускают со скоростью 3–5 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 11; 16].

Лабораторная работа 10

Определение аммония

Цель работы – определение ионов аммония фотометрическим методом, который основан на взаимодействии аммиака в щелочной среде с тетраиодомеркуриатом калия. В результате образуется тетраиодомеркуриат аммония, окрашивающий раствор в зависимости от количества аммонийного азота от желтого до красно-бурого цвета.

Краткая характеристика ионов аммония. Аммоний-ион (NH_4^+) в природных водах накапливается при растворении в воде газа – аммиака (NH_3), образующегося при биохимическом распаде азотсодержащих органических соединений. Растворенный аммиак поступает в водоём с поверхностным и подземным стоком, атмосферными осадками, а также со сточными водами. В природе образуется при разложении азотсодержащих органических соединений. Является загрязнителем как природных, так и промышленных вод.

Сезонные колебания концентрации ионов аммония характеризуются понижением весной, в период интенсивного развития фитопланктона, повышением летом при усилении процессов бактериального разложения органического вещества в периоды отмирания водных организмов. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающейся минерализацией органических веществ в условиях слабого потребления фитопланктоном.

Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесс загрязнения поверхностных и подземных вод в первую очередь бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения ионов аммония (объемом не менее 500 см^3) помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду, предварительно ополоснув отбираемой водой.

Если определение ионов аммония не производят в день отбора пробы, то пробу консервируют добавлением 1 см^3 концентрированной

серной кислоты на 1 дм³ воды. Консервированная проба хранится в холодильнике не более двух суток.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор сегнетовой соли. 50 г сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый 4-водный) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки безаммиачной водой, прибавляют 0,2–0,5 см³ реактива Несслера. Раствор применяют после осветления.

2. Буферный раствор *pH* 7,4. 14,3 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 68,8 г калия фосфорнокислого двухзамещенного помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки безаммиачной водой.

3. Поглощающий раствор. 40 г борной кислоты помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки безаммиачной водой.

4. Раствор гидроксида натрия и карбоната натрия 1,5%-ный. 1,5 г гидроксида натрия и 1,5 г карбоната натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

5. Безаммиачная вода. К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ 1,5%-ного раствора гидроксида натрия и карбоната натрия. Кипятят в открытом стакане до уменьшения объема вдвое. Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

3. Подготовка к выполнению измерений

3.1. Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией ионов аммония 1,0 мг/см³.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и отбирают 5,0 см³ образца пипеткой с одной меткой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем в колбе доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация ионов аммония в градуировочном растворе № 1

составляет 0,1 мг/см³. Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация ионов аммония в градуировочном растворе № 2 составляет 0,005 мг/см³.

3.2. Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; ...; 40,0 см³ градуировочного раствора № 2. Объемы в колбах доводят до метки безаммиачной водой. Массовые концентрации ионов аммония в полученных образцах равны соответственно 0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; ...; 0,2 мг NH₄⁺.

К полученным растворам прибавляют 1–2 капли раствора сегнетовой соли, смесь тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см³ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 минут раствор фотометрируют при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см (для растворов с содержанием 0,0–0,03 мг NH₄⁺) и 1 см (для растворов с содержанием 0,03–0,2 мг NH₄⁺) относительно дистиллированной воды. Для каждой точки градуировочной зависимости определение проводят дважды.

Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с безаммиачной водой. Измерение оптической плотности холостого опыта проводят также в обеих кюветах. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих ионы аммония.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации ионов аммония для каждого диапазона измерений.

4. Выполнение измерений

В колбу для отгона помещают 400 см³ анализируемой пробы воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр «белая лента». Приливают 25 см³ буферного раствора (*pH* 7,4). В приемник наливают 50 см³ поглощающего раствора и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости безаммиачную воду. Отгоняют 300 см³ жидкости. После

отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Измеряют *pH* полученного отгона (по *pH*-метру) и при необходимости доводят *pH* раствора до 6,0, затем разбавляют до метки безаммиачной водой и перемешивают. Далее отбирают 50 см³ отгона в мерную колбу и проводят определение ионов аммония, как указано в пункте 3.2. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб с безаммиачной водой.

5. Вычисление результатов измерений

1. Значение оптической плотности E_x , соответствующее концентрации ионов аммония в анализируемой аликвоте пробы, определяют по формуле

$$E_x = E_1 - E_2,$$

где E_1 — значение оптической плотности анализируемой аликвоты пробы, полученное в ходе определения; E_2 — среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

2. Согласно полученному значению оптической плотности по градуировочной зависимости находят массовую концентрацию ионов аммония в анализируемой аликвоте X , мг.

Массовую концентрацию ионов аммония в анализируемой пробе воды X' , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X' = X \cdot 1000 \cdot n/V,$$

где X — содержание ионов аммония, найденное по калибровочному графику, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, см³; 1000 — коэффициент пересчета единиц измерений; $n = 10$ — при определении с предварительной отгонкой (т. к. для анализа используется 1/10 отгона).

6. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации ионов аммония представляют в виде:

$$\bar{X}' \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где \bar{X}' – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $(X_1' - X_2') \leq r \cdot (X_1' + X_2')/200$ (табл. 10.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 10.1).

Таблица 10.1

| Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм ³ | Предел повторяемости, % | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|-------------------------|---|
| от 0,05 до 0,10 | 36 | $0,39 \cdot \bar{X}'$ |
| свыше 0,10 до 1,0 | 28 | $0,35 \cdot \bar{X}'$ |
| свыше 1,0 до 4,0 | 20 | $0,21 \cdot \bar{X}'$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Фотометр типа КФК-3-01 (прил. 2, рис. 7) или спектрофотометр типа СФ-2000 (прил. 2, рис. 9).
2. рН-метр.
3. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
4. Колбы мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 500 см³, 1000 см³.
5. Колбы плоскодонные вместимостью 500 см³.
6. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
7. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 25 см³, 50 см³.
8. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
9. Аппарат для обыкновенной перегонки (колба круглодонная термостойкая вместимостью 500 см³, каплеуловитель с отводом, холодильник с прямой трубкой и колба плоскодонная вместимостью 400 см³).
10. Воронка лабораторная стеклянная для фильтрования диаметром 56 мм.
11. Стаканы химические термостойкие вместимостью 100 см³, 2000 см³.
12. Посуда полиэтиленовая или стеклянная для хранения проб и реактивов с притертыми и завинчивающимися пробками вместимостью 500–1000 см³.

13. Плитка электрическая.
14. Колбонагреватель.
15. Холодильная камера.
16. Реактивы и материалы: государственный стандартный образец состава водного раствора ионов аммония (ГСО), реактив Несслера, калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль), калий фосфорнокислый однозамещенный, калий фосфорнокислый двузамещенный, натрия гидроокись, калия гидроокись, кислота борная, кислота серная концентрированная, фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», вода дистиллированная.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы сезонные изменения концентрации иона-аммония в природной воде?
2. Какая связь существует между концентрацией иона-аммония и присутствием в воде фитопланктона?
3. В каком диапазоне длин волн осуществляется определение концентрации иона-аммония на фотометре типа КФК-3-01 или на спектрофотометре типа СФ-2000?
4. От чего зависит величина удельной электропроводности воды?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 6; 16].

Лабораторная работа 11

Определение нитритов

Цель работы – определение концентрации нитрит-ионов методом, основанным на способности первичных ароматических аминов давать в присутствии азотистой кислоты диазосоединение, которое, вступая в реакцию с нафтиламином, образует окрашенный комплекс.

Краткая характеристика нитрит-ионов. Нитриты появляются в воде главным образом в результате биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов. В поверхностных водах в присутствии достаточных количеств кислорода при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала доминируют процессы биохимического окисления. Восстановление нитратов с образованием нитритов протекает в условиях дефицита кислорода в придонных слоях воды и в донных отложениях. Присутствие в повышенных концентрациях нитритов может свидетельствовать о загрязнении водоема.

В поверхностных водах нитриты находятся в растворенном виде. Нитриты – неустойчивые компоненты природных вод. Поэтому при благоприятных для их окисления условиях, характерных для поверхностных вод, они встречаются в незначительных количествах.

Наибольшая концентрация нитритов наблюдается в конце лета, их присутствие связано с активностью фитопланктона (установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов). Осенью содержание нитритов уменьшается.

Нитриты высокотоксичные соединения, они опасны более чем нитраты. Предельно допустимая концентрация их для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,02 мг/дм³.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения нитритов помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду, предварительно ополоснув отбираемой водой. Нитриты являются очень неустойчивыми соединениями, поэтому анализ нужно провести в течение двух часов после отбора пробы.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор реактива Грисса. В бюксе взвешивают 10 г сухого реактива Грисса, растертого в ступке до однородной массы, растворяют в 100 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента».

2. 12%-ный раствор уксусной кислоты. К 440 см³ дистиллированной воды приливают 60 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают.

3. Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрит-иона 1,0 мг/см³. Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 4,1 см³ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе составляет 25 мг/дм³.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,5 мг/дм³.

3. Подготовка к выполнению измерений

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 см³ пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученных растворах составляет соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 мг/дм³.

Мерным цилиндром отбирают дважды по 25 см³ каждого из приготовленных растворов, помещают в сухие конические колбы вместимостью 50 см³, приливают 1,5 см³ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 минут измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на фотометре при длине волны 520 нм или 540 нм на спектрофотометре.

В кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см измеряют растворы с концентрацией нитритного азота от 0,010 мг/дм³ до 0,080 мг/дм³,

в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см — от 0,080 мг/дм³ до 0,250 мг/дм³. Измерения проводят относительно дистиллированной воды. Для каждой точки градуировочной зависимости определение проводят дважды.

Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с дистиллированной водой. Измерение оптической плотности холостого опыта проводят также в обеих кюветах. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих нитриты.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитритного азота для каждого диапазона измерений.

4. Выполнение измерений

Мерным цилиндром емкостью 25 см³ отбирают две аликвоты по 25 см³ профильтрованной анализируемой воды, помещают в сухую коническую колбу емкостью 50 см³, добавляют по 1,5 см³ раствора реактива Грисса, тщательно перемешивают. Через 40 мин проводят измерение оптической плотности растворов относительно дистиллированной воды. В зависимости от содержания нитритов применяют кюветы с толщиной поглощающего слоя в 1 см или 5 см.

Если измеренное значение оптической плотности превышает значение оптической плотности для последней точки градуировочной зависимости, то проводят разбавление пробы и повторяют ход анализа.

Одновременно с пробами дважды выполняют холостой опыт, используя 25 см³ дистиллированной воды.

По градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитритного азота.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 25 см³ дистиллированной воды.

Если проба окрашена или мутная, то отдельно проводят измерение её собственной оптической плотности, добавив к 25 см³ пробы 1,5 см³ раствора сульфаниловой кислоты. При значительной цветности пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия.

5. Вычисление результатов измерений

1. Вычисляют значение оптической плотности E_x , соответствующее концентрации нитритного азота в анализируемой пробе по формуле

$$E_x = E_1 - E_2 - E_3,$$

где E_1 – значение оптической плотности пробы воды, полученное в ходе определения; E_2 – значение собственной оптической плотности пробы, к которой добавлен только раствор сульфаниловой кислоты; E_3 – среднее значение холостой пробы.

2. Согласно полученному значению оптической плотности по градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитритного азота X , мг/дм³. Если измерение проводилось после разбавления пробы, то концентрацию нитритного азота определяют по формуле

$$X' = X \cdot n,$$

где X – концентрация нитритного азота, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; n – степень разбавления исходной пробы воды.

6. Оформление результатов измерений

Окончательный результат анализа представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $2,77 \sigma_r$ (табл. 11.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 11.1).

Таблица 11.1

| Диапазон измерений массовой концентрации нитритного азота, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|---|--|---|
| от 0,010 до 0,250 | $0,001 + 0,050 \cdot X$ | $0,004 + 0,13 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Фотометр типа КФК-3-01 (прил. 2, рис. 7) или спектрофотометр типа СФ-2000 (прил. 2, рис. 9).
2. Весы аналитические лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
3. Весы технические лабораторные 4 класса точности (прил. 2, рис. 6).
4. Колбы мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.
5. Пипетки градуированные вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
6. Пипетки с одной меткой вместимостью 5 см³, 10 см³, 20 см³, 50 см³.
7. Цилиндры мерные вместимостью 25 см³, 100 см³, 500 см³.
8. Колбы конические вместимостью 50 см³, 250 см³.

9. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
10. Воронка лабораторная диаметром 56 мм.
11. Ступка № 3.
12. Эксикатор.
13. Шкаф сушильный.
14. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.
15. Баня водяная.
16. Шпатель пластмассовый.
17. Посуда стеклянная для отбора и хранения растворов вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
18. Холодильник бытовой.
19. Реактивы и материалы: государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов (ГСО), реактив Грисса, кислота уксусная ледяная, хлорид кальция обезвоженный, квасцы алюмокалиевые, аммиак водный, вода дистиллированная, фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента».

Вопросы для самоконтроля

1. Какова предельно допустимая концентрация нитрит-ионов для водных объектов рыбохозяйственного назначения?
2. Объясните порядок работы на фотометре типа КФК-3-01 при определении концентрации нитрит-иона.
3. От каких факторов зависят сезонные изменения концентрации нитрит-иона в воде поверхностных водных объектов?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 12; 16].

Лабораторная работа 12

Определение нитратов

Цель работы – определение концентрации нитрат-ионов фотометрическим методом, который основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Краткая характеристика взвешенных веществ. Нитраты – соли азотной кислоты HNO_3 , твердые, хорошо растворимые в воде вещества.

Присутствие нитратных ионов в природных водах связано:

- с внутриводоемными процессами нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий;
- атмосферными осадками, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота;
- промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами;
- стоком с сельскохозяйственных угодий и со сбросными водами с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Высокое содержание нитратов в природных водах небезопасно. Так, их накопление в открытых водоемах приводит к росту водорослей и бактерий, что влечет за собой уменьшение содержания растворенного в воде кислорода и гибель водной фауны.

Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, наличие их в воде значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота.

В незагрязненных поверхностных водах концентрация нитрат-ионов не превышает величины порядка десятков микрограммов в литре (в пересчете на азот). С нарастанием эвтрофикации абсолютная концентрация нитратного азота и его доля в сумме минерального азота увеличиваются.

Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям: минимальная в вегетационный период, она увеличивается осенью и достигает максимума зимой, когда при минимальном потреблении азота происходит разложение органических веществ и переход азота из органических форм в минеральные. Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы воды для определения нитратов помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду.

Если определение нитратов не производят в день отбора пробы, то пробу консервируют добавлением 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³ воды. Консервированная проба хранится в холодильнике не более двух суток.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор салициловой кислоты. 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 спиртом. Раствор хранению не подлежит.

2. 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, фильтруют через тонкий слой ваты и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³.

3. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией нитрат-ионов 1,0 г/дм³.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и отбирают 5,0 см³ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитрат-ионов в градуировочном растворе № 1 составляет 100 мг/дм³. Раствор хранят в плотно закрытой темной склянке в течение трех месяцев.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 10 см³ градуировочного раствора № 1 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитрат-ионов в градуировочном растворе № 2 составляет 10,0 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

4. Подготовка к выполнению измерений

Построение калибровочного графика. В шесть колориметрических пробирок вместимостью 10 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ вносят 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2. Объемы в пробирках доводят до метки дистиллированной водой. Массовые концентрации нитрат-ионов в полученных образцах равны соответственно 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм³.

Содержимое каждой пробирки полностью переносят в фарфоровые чашки и далее выполняют определение в соответствии с пунктом 6. Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с дистиллированной водой.

Для каждой точки градуировочной зависимости определение проводят дважды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих нитрат-ионы.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитрат-ионов.

5. Выполнение измерений

Анализируемую пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». 10 см³ фильтрата помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ серной кислоты и оставляют на 10 минут. Содержимое чашки разбавляют 10–15 см³ дистиллированной воды, приливают 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды. При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб с дистиллированной водой.

Для каждой пробы в дополнение к холостому опыту выполняют измерение собственного поглощения анализируемой воды, обработанной аналогично пробе, но без добавления салициловой кислоты.

6. Вычисление результатов измерений

1. Значение оптической плотности E_x , соответствующее концентрации нитрат-ионов в пробе воды, определяют по формуле

$$E_x = E_1 - E_2 - E_3,$$

где E_1 – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлена салициловая кислота; E_2 – значение собственной оптической плотности анализируемой воды; E_3 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

2. Согласно полученному значению оптической плотности по градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитрат-ионов X_n , мг/дм³.

7. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации нитрат-ионов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $(X_1 - X_2) < d$ (табл. 12.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 12.1).

Таблица 12.1

| Диапазон измерений массовой концентрации нитрат-ионов, мг/дм ³ | Норматив оперативного контроля сходимости d , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|---|--|---|
| Природные воды | | |
| от 0,1 до 3,0 | $0,14 \cdot X$ | $0,18 \cdot X$ |
| свыше 3,0 до 10,0 | $0,09 \cdot X$ | $0,12 \cdot X$ |
| Очищенные сточные воды | | |
| от 0,1 до 3,0 | $0,37 \cdot X$ | $0,26 \cdot X$ |
| свыше 3,0 до 10,0 | $0,23 \cdot X$ | $0,19 \cdot X$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Фотометр типа КФК-3-01 (прил. 2, рис. 7) или спектрофотометр типа СФ-2000 (прил. 2, рис. 9).
2. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
3. Колбы мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 1000 см³.
4. Стаканы химические термостойкие вместимостью 100 см³, 1000 см³.
5. Пробирки колориметрические вместимостью 10 см³.
6. Чашки выпарные фарфоровые.
7. Баня водяная.
8. Посуда полиэтиленовая или стеклянная для хранения проб с завинчивающимися пробками вместимостью 500–1000 см³.
9. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
10. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
11. Реактивы и материалы: фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», спирт этиловый, салициловая кислота, кислота серная концентрированная, натрия гидроксид, калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль), вода дистиллированная, государственный стандартный образец состава водного раствора нитрат-ионов (ГСО).

Вопросы для самоконтроля

1. Порядок проведения работ при построении калибровочного графика при определении нитрат-иона в воде.
2. Существует ли в природных условиях процесс нитрификации?
3. Какая взаимосвязь существует между нитрат-ионом, ионом-аммония и нитрит-ионом в поверхностных водных объектах?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 7; 16].

Лабораторная работа 13

Определение массовой концентрации фосфатов и полифосфатов

Цель работы – определение массовой концентрации фосфатов и полифосфатов на основе реакции с молибдатом аммония и аскорбиновой кислоты с образованием молибденовой сини в исходной водной пробе.

Для определения полифосфатов их предварительно переводят в ортофосфаты кипячением с серной кислотой. В полученном растворе находят сумму орто- и полифосфатов (фосфор минеральный). Полифосфаты определяют по разности между содержанием ортофосфатов в исходной пробе и в пробе после кипячения.

Краткая характеристика фосфатов и полифосфатов. Фосфор относится к числу биогенных элементов, имеющих особое значение для развития жизни в водных объектах. Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах. Они регулируют энергетические процессы клеточного обмена. При отсутствии соединений фосфора в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток их также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофирования водного объекта и ухудшения качества воды.

Соединения фосфора попадают в природные воды в результате жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих фосфаты, обмена с донными осадками, поступления с поверхности водосбора, а также с бытовыми и промышленными сточными водами.

Неорганические соединения фосфора в природных водах представлены в виде ортофосфатов и полифосфатов. Сумму неорганических соединений фосфора обозначают термином «фосфор минеральный». Термин «фосфаты» применяют обычно к ортофосфатам.

В водах соединения фосфора, как минеральные, так и органические, могут присутствовать в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Когда анализируют фильтрованную пробу, определяют растворенные формы, в противном случае – суммарное содержание. Содержание взвешенных соединений фосфора находят по разности.

Концентрация фосфатов в воде подвержена сезонным колебаниям, поскольку она зависит от интенсивности процессов фотосинтеза и био-

химического разложения органических веществ. Минимальные концентрации соединений фосфора наблюдаются весной и летом, максимальные — осенью и зимой. Уменьшение содержания фосфатов в воде связано с потреблением его водными организмами, а также переходом в донные отложения при образовании нерастворимых форм фосфатов.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы природной или сточной воды

Пробы для определения фосфатов помещают в стеклянную посуду. Полиэтиленовая посуда допускается только при консервации проб замораживанием.

Определение соединений фосфора в пробе воды должно быть проведено в течение 4 часов после отбора. При невозможности выполнения анализа пробу консервируют и хранят при температуре 3–5° С не более трех дней. Консервацию пробы осуществляют, добавляя 2–4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор молибдата аммония. 20 г молибдата аммония растворяют в 500 см³ теплой дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Хранят раствор в темной склянке.

2. Раствор серной кислоты, 34%-ный. 170 см³ концентрированной серной кислоты осторожно при непрерывном перемешивании приливают к 370 см³ дистиллированной воды. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку.

3. Раствор серной кислоты, 2,5 моль/дм³. 70 см³ кислоты осторожно приливают к 440 см³ дистиллированной воды, непрерывно перемешивая смесь. Раствор применяют после охлаждения.

4. Раствор аскорбиновой кислоты. 1,76 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор используют в течение пяти дней при условии хранения в холодильнике.

5. Раствор антимонилтартрата калия. 0,274 г антимонилтартрата калия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления белого хлопьевидного осадка.

6. Смешанный реактив. 125 см³ раствора серной кислоты, 2,5 моль/дм³, смешивают с 37,5 см³ раствора молибдата аммония, добавляют 75 см³

раствора аскорбиновой кислоты и 12,5 см³ раствора антимонилартрата калия. Тщательно перемешивают. Раствор хранят не более суток.

7. Раствор для компенсации собственной оптической плотности воды, обусловленной цветностью или мутностью. 42 см³ раствора серной кислоты, 2,5 моль/дм³, смешивают с 17 см³ дистиллированной воды и 25 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Тщательно перемешивают. Раствор хранят не более суток.

8. Раствор гидроксида натрия. 25 г гидроксида натрия растворяют в 225 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде с плотно завинчивающейся пробкой.

9. Раствор фенолфталеина, 1%-ный. 0,4 г фенолфталеина растворяют в 50 см³ этилового спирта. Хранят в темной плотно закрытой склянке.

3. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ортофосфатов 0,5 мг/дм³.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и отбирают 4,9 см³ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 1 составляет 7,99 мг/дм³. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более двух недель.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 25 см³ градуировочного раствора № 1 и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 2 составляет 1,0 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

4. Подготовка к выполнению измерений

В мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2. Объемы в колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовые концентрации фосфора в полученных образцах равны соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,120; 0,160; 0,200 мг/дм³.

Содержимое каждой колбы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 см³ и далее выполняют определение в соответствии с пунктом 6.1.

Для каждой точки градуировочной зависимости определение проводят дважды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих фосфаты.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации фосфатов.

5. Выполнение измерений

5.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний. Мерным цилиндром вместимостью 50 см³ отмеривают две аликвоты отфильтрованной воды объемом 50 см³ и помещают в две конические колбы вместимостью 100 см³, добавляют в каждую 10 см³ смешанного реактива и перемешивают. Через 10–15 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 882 нм или на фотометре при длине волны 670–750 нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 50 см³ дистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы выше оптической плотности последней точки градуировочного графика, то исходную пробу воды предварительно разбавляют дистиллированной водой и повторяют определение.

Устранение мешающих влияний. Если проба воды окрашена или слегка мутная, отдельно измеряют оптическую плотность пробы, к которой вместо смешанного реактива добавлено 10 см³ раствора для компенсации собственной оптической плотности воды. При разбавлении анализируемой пробы собственную оптическую плотность следует учитывать также для воды, разбавленной в той же пропорции.

5.2. Выполнение измерений массовой концентрации фосфора минерального. Для определения растворенного фосфора минерального в термостойкую коническую колбу вместимостью 250 см³ отбирают 100 см³ отфильтрованной анализируемой пробы, прибавляют 2 см³ 34%-ного раствора серной кислоты. Колбу накрывают часовым стеклом и кипятят на слабо нагретой электроплите 30 минут.

После охлаждения добавляют 1–2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски индикатора. Переносят пробу в колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. При появлении осадка пробу фильтруют через фильтр «белая лента», первую порцию фильтрата отбрасывают. Отбирают 50 см³ пробы в коническую колбу вместимостью 100 см³ и определяют фосфаты согласно пункту 5.1. Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

6. Вычисление результатов измерений

1. Значение оптической плотности E_x , соответствующее концентрации фосфатов или фосфора минерального в пробе воды, определяют по формуле

$$E_x = E_1 - E_2 - E_3,$$

где E_1 – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлен смешанный реактив; E_2 – значение собственной оптической плотности анализируемой воды; E_3 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

2. Согласно полученному значению оптической плотности по градуировочной зависимости находят массовую концентрацию фосфатов X или фосфора минерального $X'_{ф.м}$, мг/дм³.

Массовую концентрацию полифосфатов рассчитывают по формуле

$$X'_{п.м} = X'_{ф.м} - X'.$$

7. Оформление результатов измерений

Результат измерений массовой концентрации фосфора минерального, фосфатов и полифосфатов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $2,77 \cdot \sigma_r$ (табл. 13.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 13.1).

Таблица 13.1

| Диапазон измерений массовой концентрации фосфора, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| Фосфаты | | |
| от 0,01 до 0,2 | 0,001 | $0,002 + 0,092 \cdot X$ |

| Диапазон измерений массовой концентрации фосфора, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| Фосфор минеральный | | |
| от 0,01 до 0,125 | $0,058 \cdot X$ | $0,002 + 0,092 \cdot X$ |
| свыше 0,125 до 0,2 | 0,008 | 0,03 |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Фотометр типа КФК-3-01 (прил. 2, рис. 7) или спектрофотометр типа СФ-2000 (прил. 2, рис. 9).
2. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 20 см³, 25 см³, 100 см³.
5. Цилиндры мерные вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.
6. Воронки лабораторные диаметром 56 мм.
7. Колбы конические вместимостью 100 см³, 500 см³.
8. Колбы конические термостойкие вместимостью 250 см³.
9. Стаканы химические термостойкие вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
10. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
11. Капельница.
12. Плитка электрическая.
13. Палочка стеклянная.
14. Устройство для фильтрования проб.
15. Часовые стекла.
16. Реактивы и материалы: государственный стандартный образец состава раствора фосфат-ионов (ГСО), аммоний молибденовокислый (молибдат аммония), аскорбиновая кислота фармакопейная, калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат), натрия гидроокись (гидроксид натрия), кислота серная концентрированная, фенолфталин, индикатор, кальций хлористый, безводный (хлорид кальция), фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», фильтры мембранные 0,45 мкм, спирт этиловый, вода дистиллированная, хлороформ.

Вопросы для самоконтроля

1. На какой длине волны определяется концентрация фосфатов при работе на фотометре типа КФК-3-01 или на спектрофотометре типа СФ-2000?
2. Как устранить мешающие влияния при определении концентрации фосфатов в природной и сточной воде?
3. Фосфаты относятся к ортофосфатам и полифосфатам?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 14; 16].

Лабораторная работа 14

Определение общего железа

Цель работы – определение концентрации общего железа фотометрическим методом, который основан на восстановлении Fe(III) гидросиламином до Fe(II) и взаимодействии последнего с 1,10-ортофенантролином в кислой среде с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса.

Краткая характеристика железа. Железо – один из самых распространенных элементов в природе.

Известно большое число руд и минералов, содержащих железо. Наибольшее практическое значение имеют красный железняк (гематит, Fe_2O_3 ; содержит до 70% Fe), магнитный железняк (магнетит, Fe_3O_4 ; содержит 72,4% Fe), шпатовый железняк (сидерит, FeCO_3 ; содержит около 48% Fe).

Основными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами промышленных предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной, химической промышленности.

Железо является одним из важнейших элементов, принимающих активное участие в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Недостаточное содержание железа в воде может быть лимитирующим фактором в развитии водной растительности. Этим объясняется то, что железо часто включают в группу биогенных элементов.

В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Для обозначения суммарной концентрации всех растворенных форм железа в воде используют термин «железо общее». Термин «железо валовое» обозначает суммарное содержание растворенных и взвешенных форм железа.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям.

Порядок проведения работы

1. Отбор и хранение пробы воды

Для определения растворенных форм железа воду фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 5–7 мин в 1%-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Пробу консервируют концентрированной соляной кислотой из расчета 2 см³ на каждые 100 см³ воды и проверяют *pH* с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если *pH* больше 2, добавляют по каплям необходимое количество соляной кислоты.

Для определения железа валового пробу не фильтруют, консервируют концентрированной соляной кислотой. Валовое содержание железа (сумму растворенных и взвешенных форм) определяют, анализируя тщательно перемешанную нефилтрованную пробу.

Пробы хранят в полиэтиленовой посуде не более месяца.

2. Приготовление растворов и реактивов

1. Раствор 1, 10-фенантролина. К 1 г моногидрата фенантролина приливают 250 см³ дистиллированной воды и 1 см³ концентрированной соляной кислоты, перемешивают до растворения. Хранят в холодильнике.

2. Раствор гидрохлорида гидроксилamina, 10%-ный. 10 г гидрохлорида гидроксилamina растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике.

3. Аммонийно-ацетатный буферный раствор. 250 г ацетата аммония растворяют в 250 см³ дистиллированной воды и добавляют 700 см³ ледяной уксусной кислоты.

4. Раствор персульфата калия, 4%-ный. 2 г персульфата калия вносят в колбу с 50 см³ дистиллированной воды и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты. Перемешивают до растворения. Хранят в темной склянке с притертой пробкой.

5. Раствор соляной кислоты, 1%-ный. 5 см³ соляной кислоты смешивают с 200 см³ дистиллированной воды.

3. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией железа 1,0 мг/см³.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и отбирают 5,0 см³ образца с помощью пипетки с одной меткой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Добавляют 1,0 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 1 составляет 50 мг/дм³. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 10 см³ градуировочного раствора № 1 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 2 составляет 5,0 мг/дм³. Раствор хранят не более 10 дней.

4. Подготовка к выполнению измерений

Построение калибровочного графика

1. Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 0,2 до 1,0 мг/дм³. В мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1; 2; 10 см³ вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2. Добавляют по 1 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объёмы растворов до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в полученных растворах составляет соответственно 0; 0,020; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,600; 1,00 мг/дм³. Далее выполняют обработку полученных образцов согласно пункту 6. Измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на фотометре при длине волны 510 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см³ относительно дистиллированной воды.

Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с дистиллированной водой. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих железо.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации железа.

2. Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 0,1 до 4,0 мг/дм³. В мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированной

пипеткой вместимостью 5 см³ вносят 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см³ градуировочного раствора № 1. Добавляют по 1 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объёмы растворов до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в полученных растворах составляет соответственно 0; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00 мг/дм³. Далее выполняют обработку полученных образцов согласно пункту 6. Измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на фотометре при длине волны 510 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см³ относительно дистиллированной воды.

Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с дистиллированной водой. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих железо.

Строят график зависимости оптической плотности от массовой концентрации железа.

5. Выполнение измерений

Отбирают цилиндром 50 см³ законсервированной анализируемой пробы (при определении валового железа нефилтрованную пробу тщательно перемешивают), помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидросиламина и кипятят 15–20 минут для перехода всех соединений железа в ионное состояние. Объём пробы после кипячения не должен превышать 25 см³. После охлаждения добавляют концентрированный раствор аммиака до достижения *pH* пробы около 4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем пробу переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1, 10-фенантролина и доводят объём до метки на колбе. Одновременно выполняют два параллельных определения.

Если для анализа брали нефилтрованную пробу, то при переносе в мерную колбу ее фильтруют через бумажный фильтр, промытый 20–25 см³ 1%-ного раствора соляной кислоты.

Одновременно выполняют холостой опыт с 50 см³ дистиллированной воды, в которую добавлен 1 см³ концентрированной соляной кислоты.

Через 20 минут измеряют оптическую плотность всех проб на фотометре при длине волны 510 нм относительно дистиллированной воды

в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см³ или 2 см³ в зависимости от интенсивности окраски пробы.

Если проба окрашена или мутная, то отдельно измеряют её собственную оптическую плотность. Для этого проводят аналогичную обработку аликвоты пробы без добавления 1, 10-фенантролина, измеряют ее оптическую плотность и вычитают ее из оптической плотности проб, в которые добавлен 1, 10-фенантролин.

1. Значение оптической плотности E_x , соответствующее концентрации ионов железа в пробе воды, определяют по формуле

$$E_x = E_1 - E_2 - E_3,$$

где E_1 – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлен 1, 10-фенантролин; E_2 – значение собственной оптической плотности анализируемой воды; E_3 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

2. Согласно полученному значению оптической плотности по градуировочной зависимости находят массовую концентрацию ионов железа X' , мг/дм³.

3. Массовую концентрацию железа общего или железа валового X в анализируемой пробе воды определяют по формуле

$$X = X' \cdot 50 \cdot 1,02/V,$$

где X' – массовая концентрация ионов железа, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V – объём пробы, взятый для анализа, см³; 1,02 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы при консервации.

4. Массовую концентрацию взвешенных форм железа рассчитывают по разности между массовой концентрацией железа валового и железа общего.

6. Оформление результатов

Результат измерений массовой концентрации железа представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает величину $2,77 \sigma_r$ (табл. 14.1); $\pm \Delta$ – граница погрешности при вероятности $P = 0,95$, мг/дм³ (табл. 14.1).

Таблица 14.1

| Диапазон измерений массовой концентрации железа общего, мг/дм ³ | Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³ | Показатель точности $\pm \Delta$, мг/дм ³ |
|--|--|---|
| от 0,02 до 0,05 | 0,002 | 0,008 |
| свыше 0,05 до 1,0 | $0,002 + 0,012 \cdot X$ | $0,03 + 0,12 \cdot X$ |
| свыше 1,0 до 4,0 | 0,03 | $0,13 + 0,016 \cdot X''$ |

Оборудование, материалы и реактивы

1. Фотометр типа КФК-3-01 (прил. 2, рис. 7) или спектрофотометр типа СФ-2000 (прил. 2, рис. 9).
2. Весы лабораторные 2 класса точности (прил. 2, рис. 5).
3. Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³.
4. Пипетки с одной меткой 2 класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 50 см³.
5. Цилиндры мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
6. Колбы мерные вместимостью 50 см³, 100 см³.
7. Колбы конические термостойкие вместимостью 100 см³.
8. Стаканы химические вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.
9. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.
10. Воронки лабораторные диаметром 56 мм.
11. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.
12. Стаканчики для взвешивания (бюксы).
13. Посуда полиэтиленовая или стеклянная для хранения проб с завинчивающимися пробками вместимостью 500–1000 см³.
14. Весы лабораторные 2 класса точности.
15. Холодильник бытовой.
16. Реактивы и материалы: государственный стандартный образец состава раствора ионов железа (III), 1, 10-фенантролин, моногидрат, гидросиламина гидрохлорид, аммоний уксуснокислый (ацетат ам-

мония), кислота соляная концентрированная, кислота серная концентрированная, кислота уксусная ледяная, калий надсерноокислый (персульфат калия), фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», фильтры мембранные 0,45 мкм, универсальная индикаторная бумага, вода дистиллированная.

Вопросы для самоконтроля

1. Что означает термин «общее железо» и чем он отличается от термина «валовое железо»?
2. Каким способом определяется концентрация общего железа в воде при наличии трех измерений оптической плотности?
3. Чем отличается фотометр типа КФК-3-01 от спектрофотометра типа СФ-2000?

Форма отчета

1. Титульный лист.
2. Цель работы.
3. Последовательность проведения анализа.
4. Приборы, оборудование, материалы и реактивы.
5. Представление результатов измерения в форме: $X \pm \Delta$, мг/дм³.

Рекомендуемая литература: [1; 10; 16].

Библиографический список

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа : учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2002. – 384 с.
2. Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом : РД 52.24.468-2005 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 15.06.2005 : введ. в действие с 01.07.2005. – Ростов н/Д, 2005. – 17 с.
3. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом : РД 52.24.495-2005 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 30.12.2004 : введ. в действие с 01.07.2005. – Ростов н/Д, 2005. – 14 с.
4. Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б : РД 52.24.395-2007 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 06.08.2007 : введ. в действие с 01.09.2007. – Ростов н/Д, 2007. – 38 с.
5. Кнорре, Д.Г. Физическая химия : учеб. пособие для вузов / Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. – М. : Высш. шк., 1981. – 328 с.
6. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера : ПНД Ф 14.1:2.1-95 : разработан ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ) : утв. Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ 20.03.1995 : введ. в действие с 20.04.1995. – М., 1995. – 22 с.
7. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой : ПНД Ф 14.1:2.4-95 : разработан ГУАК Минприроды РФ : утв. Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ 20.03.1995 : введ. в действие с 20.04.1995. – М., 1995. – 12 с.

8. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом : ПНД Ф 14.1:2.114-97 : ГУАК Госкомэкологии России : утв. Государственным комитетом Российской Федерации по охране окружающей среды 21.03.1997 : введ. в действие с 20.04.1997. — М., 1997. — 8 с.
9. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности воды поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом : РД 52.24.493-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 25.09.2006 : введ. в действие с 01.10.2006. — Ростов н/Д, 2006. — 46 с.
10. Массовая концентрация железа общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином : РД 52.24.358-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 06.03.2006 : введ. в действие с 01.04.2006. — Ростов н/Д, 2006. — 26 с.
11. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б : РД 52.24.403-2007 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 06.03.2007 : введ. в действие со 02.04.2007. — Ростов н/Д, 2007. — 29 с.
12. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса : РД 52.24.381-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 27.03.2006 : введ. в действие с 01.04.2006. — Ростов н/Д, 2006. — 29 с.
13. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с нитратом свинца : РД 52.24.401-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 25.09.2006 : введ. в действие с 20.12.2006. — Ростов н/Д, 2006. — 31 с.
14. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом : РД 52.24.382-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 27.03.2006 : введ. в действие с 01.04.2006. — Ростов н/Д, 2006. — 30 с.

15. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений аргентометрическим методом : РД 52.24.407-2006 : разработан ГУ «Гидрохимический институт» : утв. Росгидрометом 20.06.2006 : введ. в действие с 01.07.2006. – Ростов н/Д, 2006. – 30 с.
16. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л. : Гидрометеиздат, 1977. – С. 31–36.

Отбор, хранение и доставка проб воды

1. Общие положения

1) отбор проб проводят:

- для исследования качества воды для принятия корректирующих мер при обнаружении изменений кратковременного характера;
- исследования качества воды для установления программы исследований или обнаружения изменений долгосрочного характера;
- определения состава воды по показателям, регламентированным в нормативных документах (НД);
- идентификации источников загрязнения водного объекта;

2) в зависимости от цели и объекта исследования разрабатывают программу исследований;

3) место отбора проб и периодичность отбора устанавливают в соответствии с программой исследования в зависимости от водного объекта;

4) объём взятой пробы должен соответствовать установленному в НД на метод определения конкретного показателя с учетом количества определяемых показателей и возможности проведения повторного исследования;

5) метод отбора выбирают в зависимости от типа воды, глубины пробоотбора, цели исследований и перечня определяемых показателей с расчетом, чтобы свести к минимуму возможные изменения определяемого показателя в процессе отбора;

6) пробы воды должны быть подвергнуты исследованию в течение определенных сроков с соблюдением условий хранения;

7) все процедуры отбора проб должны быть строго документированы. При отборе проб должны строго соблюдаться требования безопасности, отвечающие действующим нормам и правилам.

2. Требования к оборудованию для отбора проб

Критериями для выбора ёмкости, используемой для отбора и хранения проб, являются:

- предохранение состава пробы от потерь определяемых показателей или от загрязнения другими веществами;
- устойчивость к смене температур и разрушению, способность легко и плотно закрываться, необходимые размеры, форма, масса, пригодность к повторному использованию;
- светопрозрачность;
- химическая инертность материала, использованного для изготовления ёмкости и её пробки;
- возможность проведения очистки и обработки стенок;

- пробоотборники должны изготавливаться из материалов, не загрязняющих пробу, иметь гладкие поверхности;
- пробы отбирают вручную специальными приспособлениями или с применением автоматизированного оборудования.

3. Подготовка проб к хранению

Для подготовки отобранной пробы к хранению в зависимости от определяемого показателя при необходимости проводят:

- фильтрацию (используют фильтровальную бумагу или мембранные фильтры);
- консервацию (применяют кислоты, щелочные растворы, органические растворители, неорганические соли);
- охлаждение (в холодильнике).

4. Требования к оформлению результатов отбора проб

Результаты отбора проб заносят в акт об отборе, который должен содержать следующую информацию:

- расположение и наименование места отбора проб, с координатами о местонахождении;
- дату отбора;
- метод отбора;
- время отбора;
- климатические условия окружающей среды при отборе проб;
- температуру воды при отборе пробы;
- метод подготовки к хранению;
- цель исследования воды;
- должность, фамилию и подпись исполнителя.

5. Транспортирование проб

При транспортировании емкости размещают внутри тары, препятствующей загрязнению и повреждению емкостей с пробами. Тара должна быть сконструирована так, чтобы препятствовать самопроизвольному открытию пробок емкостей.

Пробы, подлежащие немедленному исследованию, группируют отдельно и отправляют в лабораторию.

После доставки контейнеры подлежат дезинфекционной обработке.

6. Приёмка проб в лабораторию

Пробы должны быть зарегистрированы в журнале учёта с обязательным указанием числа емкостей для каждой пробы.

Пробы хранят в условиях, исключающих любое загрязнение емкостей для отбора проб и предотвращающих любое изменение в составе проб.

Приборы и оборудование для анализа проб воды

1. Дистиллятор и бидистиллятор

Дистиллятор (рис. 1) и бидистиллятор (рис. 2) составляют основу химической лаборатории.

Назначение. Дистиллятор электрический типа ДЭ-4-02 (рис. 1) предназначен для производства дистиллированной воды, путем тепловой перегонки воды, отвечающей требованиям СанПиН 2.1.4.559-96.



Рис. 1. Дистиллятор



Рис. 2. Бидистиллятор

Устройство и работа дистиллятора. Основными частями дистиллятора электрического типа ДЭ-4-02 являются: дистиллятор и электрощит. Дистиллятор состоит из испарителя, электронагревателей, датчика уровня, конденсатора, уравнивателя. Электрощит, входящий в комплект дистиллятора, предназначен для подачи питания к электронагревателям и цепи управления датчика.

Испаритель посредством патрубка соединен с конденсатором, состоящим из двух камер (внутренней и наружной), вмонтированных одна в другую.

Между камерами во время работы изделия непрерывно протекает водопроводная вода, охлаждающая внутреннюю камеру. В испарителе вода нагревается электронагревателями до кипения. Образующийся

ся пар поступает во внутреннюю камеру, конденсируется и вытекает в виде дистиллята через ниппель.

В начале работы водопроводная вода, непрерывно поступающая через ниппель, заполняет конденсатор и по сливной трубке через уравниватель заполняет испаритель до установленного уровня. По мере выкипания вода будет поступать в испаритель только частично, основная же её часть, проходя через конденсатор, будет сливаться по сливной трубке в уравниватель и далее через ниппель в канализацию.

Снаружи испаритель защищен кожухом.

Чтобы предотвратить повышение давления в испарителе, в стенку конденсатора впаяна трубка, через которую выходит небольшой избыток пара.

Порядок работы на дистилляторе типа ДЭ-4-02:

- открыть кран водопровода для подачи воды в дистиллятор;
- подать напряжение на электрощит, включив рубильник или выключатель;
- поставить ручку тумблера на электрощите в положение «ВКЛ», при этом загорится световой индикатор «СЕТЬ»;
- по достижении необходимого уровня воды в испарителе датчик уровня автоматически включит электронагреватели, при этом загорится световой индикатор «НАГРЕВ»;
- по окончании работы отключить изделие от электросети и водопровода, для чего нужно выключить рубильник или выключатель, поставить ручку тумблера в положение «ВЫКЛ», отключить воду, закрыв кран подачи воды из водопровода;
- обязательно слить воду из испарителя, открыв кран, перед последующей эксплуатацией изделия сливной кран закрыть.

2. Печь (сушильный шкаф) серии LOIP LF и электропечь типа СНОЛ 3/10

Назначение. Печь (сушильный шкаф) серии LOIP LF (рис. 3) предназначена для тепловой обработки и просушки различных материалов при температуре от +5° С до +350° С (рис. 4). Электропечь типа СНОЛ 3/10 предназначена для термообработки изделий, не выделяющих агрессивных компонентов, в воздушной среде до температуры 1050° С.

Устройство печи серии LOIP LF. Общий вид печи показан на рис. 3. Печь выполнена в виде единого блока, на передней панели которого расположены панель управления и дверца. Дверца запирается на замок, открываемый при помощи ручки. На верхней панели печи расположено отверстие для установки контрольного термометра.

На задней панели печи располагаются сетевые предохранители, вывод кабеля электропитания.

За дверцей располагается рабочая камера печи, оборудованная нагревателями и направляющими для полок.



Рис. 3. Печь серии LOIP LF



Рис. 4. Электродпечь типа
СНОЛ 3/10

Порядок работы с печью серии LOIP LF:

- включите печь при помощи выключателя электропитания, при этом включается нагреватель, а на индикаторе появляется текущее значение температуры;
- установите значение таймера;
- дождитесь установления заданной температуры, контролируя текущее значение по показателям индикатора, при этом на индикаторе в левом разряде отображается символ включения таймера (t)³;
- по истечении времени, установленного на таймере, нагрев отключается, а символ таймера на индикаторе начинает мигать.

Устройство электродпечи типа СНОЛ 3/10. Электродпечь состоит из металлического корпуса, в верхней части которого расположена нагревательная камера, в нижней части – блок управления. В блоке смонтирована пусковая и регулирующая аппаратура.

Рабочее пространство электродпечи образовано керамическим муфелем с вмонтированными в него спиральными нагревателями из железохромалюминиевой проволоки. Нагреватели расположены на боковых стенках и своде печи и полностью заделаны в керамические панели.

Футеровка печи включает в себя два слоя: огнеупорный и теплоизоляционный из лёгких и сверхлёгких материалов на основе шамотно-волоконистых плит и базальтового волокна. Электродпечь загружается через проём, закрываемый дверцей. Садка устанавливается на керамическую подставку.

На лицевой панели размещены: регулятор температуры и выключатель клавишный с подсветкой. В нагревательной камере на задней стенке расположена термопара.

Порядок работы с электропечью типа СНОЛ 3/10:

- открыть дверцу электропечи;
- установить садку на керамическую подставку;
- закрыть дверцу электропечи;
- включить выключатель, при этом на цифровом индикаторе регулятора температуры через несколько секунд высветится значение текущей температуры в камере печи;
- произвести настройку параметров регулятора температуры и ввести программу нагрева.

3. Технические и аналитические весы

Назначение. Аналитические весы Adventurer™ используются для точного определения массы сухих веществ (рис. 5), а технические – для оценки массы веществ (рис. 6).

Устройство аналитических весов. Весы включают: прочный корпус на ножках (задние регулируются по высоте для точного выравнивания весов по уровню, встроенному в левой части корпуса весов); большой жидкокристаллический дисплей с четкой индикацией; ветрозащитную витрину; металлическую чашку с держателем и блок питания.

Работа с весами. Включение весов: нажать клавишу «О/Т», временно засветятся все сегменты дисплея, затем появится номер версии программного обеспечения и потом индикация веса 0,00 g.



Рис. 5. Аналитические весы



Рис. 6. Технические весы

Необходимо дать весам прогреться 20 минут и после этого приступить к работе.

Взвешивать сухие вещества нужно в бюксах, в стаканчиках, часовом стекле. Сначала взвешивают посуду, потом обнуляют весы кратким нажатием клавиши «О/Т». Вес появляется на дисплее с точностью до четвертого знака.

После взвешивания обнуляют весы, если работа закончена, весы выключают клавишей Mode Off, удерживая её, пока на дисплее не появится индикация OFF.

4. Фотометр фотоэлектрический типа КФК-3-01 и полевой фотометр

Назначение изделия. Фотометр фотоэлектрический типа КФК-3-01 (рис. 7) предназначен для измерения спектрального коэффициента направленного пропускания, оптической плотности и скорости измерения оптической плотности прозрачных жидкостных растворов, а также концентрации растворов после предварительной градуировки фотометра потребителем. Полевой фотометр (рис. 8) предназначен для тех же измерений, но в экспедиционных условиях.



Рис. 7. Фотометр типа КФК-3-01



Рис. 8. Полевой фотометр

Устройство фотометра типа КФК-3-01. Фотометр выполнен в виде одного блока. На металлическом основании закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом. Кюветное отделение закрывается съёмной крышкой.

В фотометр входят фотометрический блок, блок питания и микропроцессорная система.

На боковой стенке фотометра расположена ось резистора и тумблер включения сети.

На задней стенке основания фотометра расположена розетка для подключения к фотометру термопечатающего устройства типа УТП-2.

Подготовка фотометра типа КФК-3-01 к работе и порядок работы.

В помещение, где установлен фотометр, не должны попадать прямые солнечные лучи.

Тумблер «СЕТЬ» включить при закрытой крышке кюветного отделения.

Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме. Прибор прогревается 10 минут и на индикаторе отображается надпись «ГОТОВ К РАБОТЕ».

Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности:

- установить длину волны, необходимую по роду измерений;
- установить в кюветное отделение кювету с «холостой пробой» в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо (объём кювет определен для каждой методики);
- ручку перемещения кювет установить в крайнее левое положение, закрыть крышку кюветного отделения;
- клавишей выбора режима «D» выбрать режим измерения «t – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ», нажать клавишу «#». На индикаторе должно отобразиться «ГРАДУИРОВКА», через 3–5 секунд данная надпись исчезает и появляется «ИЗМЕРЕНИЕ, $t = 100,0 \pm 0,2\%$ ». Если значение «100» отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#»;
- открыть крышку кюветного отделения, нажать «0», закрыть крышку, нажать «D», на индикаторе появляется «A – оптическая плотность», начинается измерение;
- ручку перемещения кювет установить вправо до упора. На индикаторе отображается значение оптической плотности исследуемого раствора, повторить операцию 3 раза, взять за результат среднее значение.

5. Спектрофотометр типа СФ-2000

Назначение. Прибор спектрофотометр типа СФ-2000 (рис. 9) предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твердых прозрачных образцов.

Устройство и работа спектрофотометра. Оптическая система прибора состоит из двух каналов «У» и «В». Свет от источника ультрафиолетового излучения, попадая на объектив, направляется им на образец и проецируется на входную щель канала «У» спектрометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решетку, после чего свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника.



Рис. 9. Спектрофотометр типа СФ-2000

Аналогично свет от источника видимого излучения, попадая на объектив, направляется на образец, проецируется на входную щель канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок направляется на дифракционную решетку, после чего свет фокусируется на поверхности многоэлементного приемника.

Структура спектрофотометра. Выполнен в виде единого блока, в состав которого входят:

- осветитель с двумя источниками излучения;
- автоматизированное кюветное отделение;
- полихроматор с двумя многоэлементными приемниками и двумя дифракционными решетками;
- электронные блоки и модули, обеспечивающие функционирование прибора.

Элементы оптической системы закрыты светонепроницаемым кожухом, который закреплён винтами на основании.

Порядок работы спектрофотометра:

- произвести включение прибора, установив тумблер «Сеть» в положение «1», загорается светодиод, расположенный на передней панели прибора, включается вентилятор, расположенный на боковой стенке кожуха прибора, и происходит установка перемещения кювет в начальное положение;
- включить компьютер, дождаться загрузки операционной системы;
- запустить программу «Концентрации» путем двукратного нажатия левой кнопкой мыши на соответствующий ярлык на рабочем столе.

- Проверить связь с прибором, нажать кнопку «Подключить»;
- включится лампа ультрафиолетового канала для диапазона 190–395 нм, лампа видимого канала для диапазона 395–1100 нм. Лампы должны прогреться не менее 30 минут;
 - построить градуировку на нужной длине волны, затем производить измерения проб воды.

После окончания измерений данные нужно сохранить, выйти из программы, установить сетевой тумблер в положение «0», выключить компьютер.

6. Анализатор жидкости типа «Флюорат-02»

Назначение. Прибор «Флюорат-02» (рис. 10) предназначен для измерения массовой концентрации неорганических и органических примесей в воде, почве, технических материалах, продуктах питания после перевода примесей в раствор.



Рис. 10. Анализатор жидкости типа «Флюорат-02»

Устройство анализатора. Оптическая система анализатора включает: ксеноновые лампы, линзы, светофильтры, светоделительные пластины, приемник излучения.

Структура анализатора: низковольтный блок питания, импульсный источник света, измерительный блок, панель управления, микропроцессорный контроллер.

Панель управления: клавиатура, жидкокристаллический дисплей, флажок, замыкающий датчик крышки, крышка кюветного отделения, кюветное отделение.

Порядок работы анализатора. Система меню анализатора включает: «Список веществ»; «Выбор метода измерения»; «Методы измерения»; «Градуировочная таблица»; «Основное меню»; «Измерение». Последовательно вводятся необходимые данные по анализу и производят измерение.

При работе с кюветами соблюдать чистоту, не касаясь граней ниже уровня жидкости в них, следить за тем, чтобы в кюветное отделение не попадали растворы, не оставлять анализатор с открытой крышкой при отсутствии светофильтра, сменные фильтры следует хранить в коробке, оберегая от механических повреждений.

7. Прибор HANNA – измеритель pH растворов

Назначение. Прибор HANNA (рис. 11) предназначен для измерения концентрации ионов водорода или *pH* водных растворов.



Рис. 11. Измеритель pH растворов

Устройство и работа. Прибор HANNA – измеритель *pH* растворов включает:

- пластмассовый корпус;
- два гнезда для электродов у правого бока;
- жидкокристаллический дисплей;
- вращающуюся ручку, с помощью которой можно выключить прибор, посмотреть и выставить необходимую температуру, посмотреть значение *pH*;
- триммеры:

- 1) °C – для ручной установки температуры;
- 2) mV/pH – для наклонной градуировки pH ;
- 3) ap – для смещённой градуировки pH .

Перед измерением pH всегда нужно снимать защитный колпак электрода. Электрод всегда должен находиться в буферном растворе с pH 7 или pH 4 для восстановления.

Порядок работы с прибором

1. Ополоснуть электрод перед работой в дистиллированной воде и обтереть фильтровальной бумагой.
2. Погрузить электрод и термометр в исследуемую воду на 4 см.
3. Повернуть ручку на позицию °C, пока на ЖКТ не высветится температура, далее специальной отверткой выставить температуру.
4. Повернуть ручку на позицию pH , чтобы высветилось на дисплее измеренное pH , подождать 2–3 минуты, пока не будет стабильное значение pH .
5. Ополоснуть электрод в дистиллированной воде и опустить на 4 см в буферный раствор.
6. Выключить прибор, поставив ручку в положение «OFF».

8. Кондуктометр

Назначение. Кондуктометр (рис. 12) предназначен для измерения электропроводности, солёности водных растворов, может использоваться как в поле, так и в лаборатории.

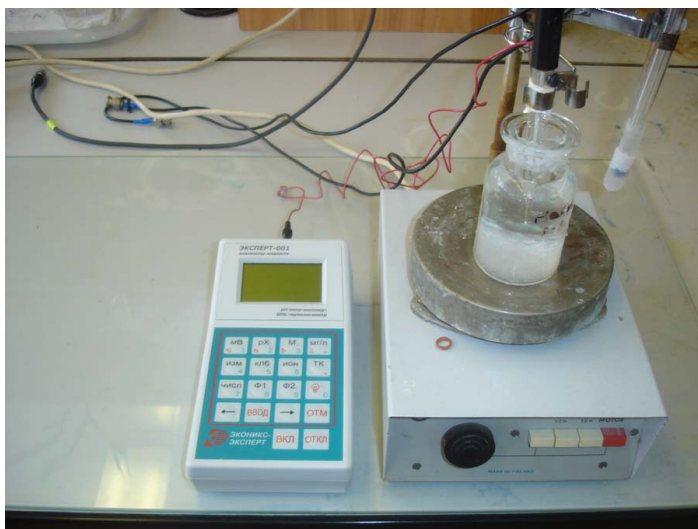


Рис. 12. Кондуктометр – измеритель электропроводности

Устройство прибора. Кондуктометр представлен в виде одного пластмассового блока с дисплеем и кнопками. К корпусу кондуктометра посредством шнура крепится электрод. Прибор работает при помощи четырех батарей для портативного действия.

Порядок работы. С помощью кондуктометра легко определить соленость. Для этого необходимо поместить электрод в стакан с пробой на 4 см и просто нажать кнопку SAL. Прибор покажет значение солености для измеряемого образца.

Для измерения электропроводности нужно опустить электрод в стакан с пробой воды на 4 см, нажать кнопку COND.

После окончания работы нужно ополоснуть электрод в дистиллированной воде, протереть досуха бумажным фильтром, убрать в коробку.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Предисловие..... | 3 |
| Лабораторная работа 1. Определение содержания взвешенных веществ | 4 |
| Лабораторная работа 2. Определение концентрации водородных ионов..... | 7 |
| Лабораторная работа 3. Определение удельной электропроводности воды..... | 12 |
| Лабораторная работа 4. Определение общей жесткости воды..... | 16 |
| Лабораторная работа 5. Определение сухого остатка..... | 22 |
| Лабораторная работа 6. Определение гидрокарбонатов и щелочности воды..... | 25 |
| Лабораторная работа 7. Определение массовой концентрации хлоридов..... | 31 |
| Лабораторная работа 8. Определение сульфатов | 38 |
| Лабораторная работа 9. Определение кальция..... | 45 |
| Лабораторная работа 10. Определение аммония..... | 51 |
| Лабораторная работа 11. Определение нитритов..... | 57 |
| Лабораторная работа 12. Определение нитратов..... | 62 |
| Лабораторная работа 13. Определение массовой концентрации фосфатов и полифосфатов..... | 67 |

| | |
|--|----|
| Лабораторная работа 14. Определение общего железа..... | 74 |
| Библиографический список..... | 81 |
| Приложения..... | 84 |

Учебное издание

Селезнев Владимир Анатольевич
Селезнева Александра Васильевна

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Лабораторный практикум
для студентов специальности 270112
«Водоснабжение и водоотведение»
очной формы обучения

Технический редактор *З.М. Малявина*
Корректор *Г.В. Данилова*
Вёрстка: *Л.В. Сызганцева*
Дизайн обложки: *Г.В. Карасева*

Подписано в печать 06.05.2011. Формат 60×84/16.
Печать оперативная. Усл. п. л. 5,75. Тираж 100 экз.
Заказ № 1-112-10.

Тольяттинский государственный университет
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14