

**А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков, С.Г. Левина**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
(ХИМИЯ ВОДЫ)**

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РФ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**  
**ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков, С.Г. Левина**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**  
**ПО ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**  
**(ХИМИЯ ВОДЫ)**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Челябинск  
2021

**УДК 54.062**  
**ББК 26.220.4**  
**С 90**

Сутягин, А.А. Лабораторные работы по химии окружающей среды (химия воды): учебное пособие / А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков, С.Г. Левина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2021. – 116 с.

**ISBN 978-5-907409-84-2**

Пособие предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий по дисциплине «Химия окружающей среды» и включает в себя описание лабораторных работ по разделу «Химия воды». Целью сборника является повышение эффективности самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторных работ и анализу полученных экспериментальных результатов. Каждая работа сопровождается теоретическим введением и вопросами для предварительной подготовки, вопросами и задачами для самостоятельного решения, направленными на контроль за полнотой выполнения работы и усвоения изучаемого материала.

Издание предназначено как для организации аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилям подготовки бакалавров «Биология. Химия» и «Природопользование», а также по профилю подготовки магистратуры «Естественно-географическое образование».

Пособие может быть использовано учителями школ и преподавателями учреждений дополнительного образования при организации внеурочной и исследовательской деятельности со школьниками, направленной на исследование объектов окружающей среды.

Рецензенты: Сыромолотов А.В., канд. хим. наук, доцент  
Лисун Н.М., канд. пед. наук, доцент

**ISBN 978-5-907409-84-2**

© Сутягин А.А., 2021

© В.В. Меньшиков, 2021

© С.Г. Левина, 2021

© Издательство Южно-Уральского государственного  
гуманитарно-педагогического университета, 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</b> .....	7
<b>ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ</b> .....	13
Порядок выполнения лабораторных работ .....	13
Рекомендации по подготовке отчета о выполнении лабораторных работ .....	15
<b>ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ</b> .....	18
<b>Лабораторная работа 1</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH, ЩЕЛОЧНОСТИ И КИСЛОТНОСТИ ВОДЫ .....	18
<b>Лабораторная работа 2</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ .....	26
<b>Лабораторная работа 3</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД .....	32
<b>Лабораторная работа 4</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ .....	38
<b>Лабораторная работа 5</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ И ВЕЛИЧИНЫ БПК .....	44

<b>Лабораторная работа 6</b>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА .....	54
<b>Лабораторная работа 7</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	61
<b>Лабораторная работа 8</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА ПРИ ПОМОЩИ НИТРОЗО-R-СОЛИ .....	67
<b>Лабораторная работа 9</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ .....	71
<b>Лабораторная работа 10</b>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ АЛЮМИНОНА .....	77
<b>Лабораторная работа 11</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА И ИОНОВ АММОНИЯ В ВОДЕ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА .....	83
<b>Лабораторная работа 12</b>	
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТОВ В ВОДЕ .....	87
<b>Лабораторная работа 13</b>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ВОДЕ В ВИДЕ ОРТО- И ПОЛИФОСФАТОВ .....	92
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	100
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	103
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	104
Приложение 1. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ .....	104
Приложение 2. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ РЕГРЕССИИ .....	113

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие является сопровождением лабораторного практикума «Химия окружающей среды» и содержит описание отбора проб для проведения аналитических исследований количественного химического состава воды, основных методик, применяемых при выполнении анализа, а также теоретический материал и контрольные вопросы для подготовки и отчета при выполнении лабораторных работ.

Целью курса «Химия окружающей среды» является ознакомление студентов с основополагающими химическими принципами, лежащими в основе существования и функционирования природных систем, демонстрация природных геохимических процессов, изучение химического состава объектов окружающей среды и способов поступления в нее химических компонентов.

Изучение химии окружающей среды является важнейшей составляющей естественнонаучного образования. Комплексное исследование природной системы требует наличия знаний о ее химическом составе и протекающих в ней химических процессах. Особо значимым химический подход является при рассмотрении экологических проблем, возникающих при взаимодействии человека и биосферы. Курс химии окружающей среды показывает положительную роль химии в современном решении проблем окружающей среды. При этом органические и неорганические вещества рассматриваются в новом аспекте как природные химические системы Земли.

В ходе изучения курса решаются следующие задачи:

- формирование знаний о химическом составе природной среды, химических процессах, в ней происходящих, о воздействии природных и антропогенных факторов на процессы, протекающие в окружающей среде;

- формирование навыков отбора проб из объектов окружающей среды;

- овладение основными методами качественного и количественного анализа химического состава природных сред и контроля за его изменением;

- формирование экологического мышления, осознанного отношения к окружающей среде, навыков оценки мероприятий, проводимых по отношению к окружающей среде с позиции их влияния на биосферу и здоровье человека;

- развитие межпредметных связей курсов химии, физики, биологии и географии;

- формирование навыков самостоятельной работы с химической учебной и справочной литературой.

В курсе химии окружающей среды предусмотрено закрепление и конкретизация навыков проведения гравиметрического, титриметрического, фотометрического и потенциометрического анализов применительно к объектам окружающей среды. Выполнение лабораторных работ и решение сопровождающих их расчетных и теоретических задач позволит не только более глубоко понять закономерности химических процессов, реализуемые в окружающей среде, но и конкретизировать и обобщить знания из различных разделов и областей химии.

## **РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Целью отбора является получение дискретной пробы, наиболее объективно отражающей качество исследуемой воды. При выборе местоположения отбора проб необходимо предварительно собрать информацию о наличии на водосборной территории населённых пунктов и источников поступления сточных вод, топографические сведения, гидрологические параметры. Следует учитывать доступность места отбора при любых погодных условиях, удалённость от лаборатории, выполняющей анализ, трудоёмкость отбора, вопросы безопасности.

*При отборе проб необходимо строго соблюдать требования техники безопасности.*

1. Выход на водный объект для отбора проб проводится только с разрешения должностных лиц, ответственных за безопасность работ.

2. Отбор производят с обязательным учётом условий погоды и при наличии прогноза на всё время работы.

3. Лица, привлекаемые к отбору проб с плавательных средств (лодки, плоты, катамараны и т.д.), должны быть обеспечены спасательными средствами, уметь грести, плавать, знать способы спасения на воде, периодически проходить инструктаж по технике безопасности.



4. На реках со скоростями течения более 1,5 м/с отбор проб должен выполняться только с мостков или люлочных переправ.

5. Отбор проб воды пешим человеком со льда разрешается при толщине льда не менее 7 см. Запрещается работа в одиночку, в тёмное время суток и при видимости менее 500 м.

Метод отбора проб выбирают в зависимости от типа воды, глубины пробоотбора, цели исследований и перечня определяемых показателей с таким расчетом, чтобы свести к минимуму возможные изменения определяемого показателя в процессе отбора.

Отбираемые пробы воды могут быть точечными (простыми) и составными (смешанными).

Точечная проба, получаемая однократным отбором требуемого количества воды, характеризует состав в настоящее время в данной точке объекта. Ее используют в тех случаях, когда вода неоднородна и значения показателей непостоянны (предпочтительна для определения нестабильных параметров).

Составная проба характеризует средний состав воды, отобранной за определённый промежуток времени или одновременно в разных местах водного объекта. В случае необходимости можно отобрать пробу, усреднённую по месту и времени. Составную пробу обычно получают смешиванием равных объёмов проб, отобранных через равные промежутки времени. Этот способ пригоден в том случае, если все точки исследуемого водного объекта относительно равноценны, и не наблюдается значительных колебаний определяемого показателя.

В зависимости от времени отбор проб может быть:

а) периодическим – пробы отбирают через фиксированные промежутки времени или через фиксированные объёмы стока;

б) регулярным – отбор проводят с целью получения информации о пространственно-временных характеристиках состава и свойств воды;

в) нерегулярным – отбор проводят при определении возможных или ожидаемых изменений характеристик состава и свойств воды (аварийные ситуации, залповые выбросы загрязняющих веществ и т.д.).

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

- необходимость предохранения состава пробы от изменения определяемых показателей или от загрязнения другими веществами;

- устойчивость к экстремальным температурам и разрушению;

- способность легко и плотно закрываться; необходимые размеры, форма, масса, пригодность к повторному использованию;

- светопроницаемость;

- химическая и биологическая инертность материала, использованного для изготовления емкости и ее пробки;

- возможность проведения очистки и обработки стенок, устранения поверхностного загрязнения.

Емкости с закручивающимися крышками должны быть снабжены дополнительными прокладками из инертного материала (тефлон, стекло и др.). Не допускается применять резиновые прокладки и смазку.

Для хранения проб, содержащих светочувствительные ингредиенты, применяют емкости из светонепроницаемого стекла в течение всего периода хранения пробы.

Посуда для отбора проб на химический анализ должна быть тщательно вымыта проточной и дистиллированной водой, а перед отбором ее необходимо сполоснуть водой из источника отбора. Возможно использование пластиковых бутылок из-под минеральной или питьевой воды (нельзя использовать тару из-под газированных напитков, кваса и т.д.)

Пробы воды отбирают вручную специальными приспособлениями или с применением автоматизированного оборудования. Пробы с различных глубин отбираются батометром (рис. 1) или самодельным прибором, его заменяющим.

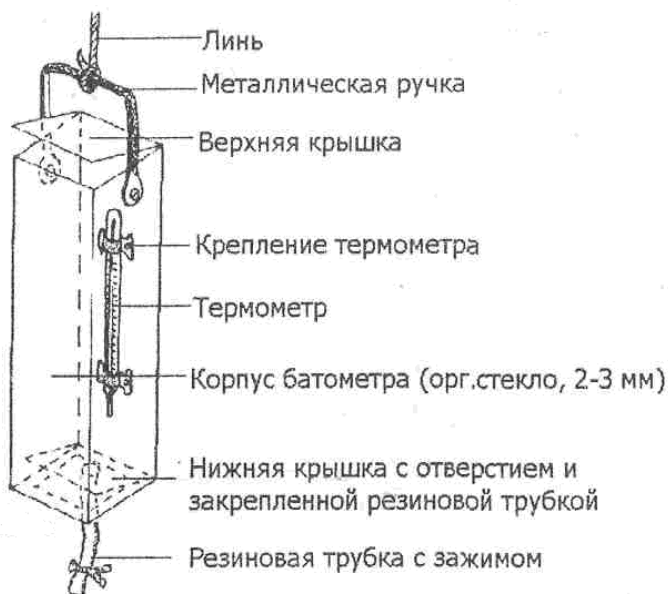


Рисунок 1 – Устройство батометра

При погружении батометра под действием давления воды его верхняя и нижняя крышки открыты. После достижения

необходимой глубины (регулируется длиной линия) движение батометра останавливается, крышки при этом закрываются, и батометр оказывается наполненным водой данного горизонта. С помощью нижней трубки производится слив воды в тару для транспортировки. Таким путем можно производить отбор проб с определенных горизонтов с одновременным определением температуры воды по термометру. При отборе интегрированных проб образцы с различных горизонтов смешиваются в чистой посуде.

В отобранной пробе воды под действием физических, химических и биологических факторов могут происходить значительные изменения состава, поэтому важно предусмотреть все меры, обеспечивающие снижение скорости этих процессов и выполнять анализ показателей как можно быстрее. Нестойкие показатели (температура, рН, Eh, содержание растворённого кислорода) необходимо определять в момент отбора или сразу после него.

Для сохранности проб воды возможно применение консервации, но даже законсервированные пробы должны быть проанализированы в возможно короткий срок. Используемые консерванты не должны оказывать мешающего действия на анализ, быть инертными по отношению к определяемым компонентам, не изменять окраску образца. При использовании консервантов рекомендуется проведение определения исследуемого показателя в холостой пробе (дистиллированная вода с консервантом). Объём консервантов должен учитываться при расчёте концентраций определяемого компонента в пробе. Чтобы уменьшить разведение пробы, следует использовать концентрированные растворы консервантов. Основные рекомендуемые способы консервации и хранения отобранных проб приведены в таблице 1 приложения 1.

Эффективным способом хранения проб воды является охлаждение и замораживание. Охлаждение с использованием льда в сумках-холодильниках или в холодильнике и хранение пробы в тёмном месте в большинстве случаев являются достаточными мерами для консервации во время транспортировки в лабораторию. Охлаждение нельзя использовать для долгосрочного хранения, особенно для проб сильно загрязнённых вод. Замораживание до  $-20^{\circ}\text{C}$  позволяет увеличить период хранения (нельзя замораживать пробы при определении биохимического потребления кислорода (БПК), летучих соединений).

Ёмкости с пробами должны иметь чёткую маркировку, чтобы их можно было идентифицировать в лаборатории. При необходимости составляется схема или описание точки отбора. Запись об отборе проб должна содержать следующую информацию:

- 1) название водоема, точка отбора (створ, расстояние от берега);
- 2) дата и время отбора;
- 3) глубина отбора;
- 3) тип пробы, тип пробоотборника;
- 4) общий объем пробы;
- 5) физические свойства воды (запах, цвет, прозрачность, температура);
- 6) фамилия, имя, отчество человека, отобравшего пробу.

При наличии данных о химических показателях, определенных на месте отбора (рН, Eh, концентрация растворенного кислорода, содержание диоксида углерода), их также вносят в протокол отбора. При необходимости в него включают информацию о метеорологических параметрах, способе консервации, перечень определяемых компонентов.

## **ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

### **Порядок выполнения лабораторных работ**

Студенты допускаются к работе в лаборатории только после ознакомления с инструкциями по технике безопасности и росписи в журнале по охране труда.

Работа студентов в лабораторном практикуме включает:

1) ознакомление с методикой проведения работы;  
2) предварительную беседу с преподавателем, которая должна выявить полноту понимания студентом выполняемой работы и ознакомить с ее особенностями;

3) выполнение лабораторной работы и проведение необходимых расчетов;

4) защиту выполненной работы, которая состоит из представления полученных результатов и ответов на теоретические вопросы по теме работы.

В зависимости от наличия в лаборатории рабочих мест, комплектов, необходимых для выполнения анализа установок и оборудования, работы могут выполняться индивидуально или группой из двух студентов по строго определенному графику их выполнения. Работы, не осуществленные в установленный срок по уважительной причине, выполняются по индивидуальному графику, согласованному с преподавателем.

При подготовке к работе студенту необходимо:

1) изучить теоретический материал, относящийся к работе;

2) заполнить лабораторный журнал, занеся в него название работы, ее цели и задачи, ход работы, необходимые реактивы и оборудование, расчеты, демонстрирующие количество необходимых для работы реактивов (журнал оформляется каждым членом группы индивидуально).

Выполнение задания начинается с подготовки необходимых реактивов и оборудования. Перед проведением работы с использованием приборов (рН-метр, фотоэлектроколориметр и т.д.) студент должен предварительно ознакомиться с инструкцией по работе с ними, проверить исправность оборудования. В случае неисправности прибора необходимо сразу же обратиться к преподавателю или лаборанту, не пытаясь самостоятельно устранить неполадки.

Для приготовления необходимых для работы растворов используются только аналитически чистые реактивы (марки «ЧДА» или «ХЧ»). Приготовление растворов проводится только с использованием подготовленной посуды. Помните, что посуда считается чистой только в том случае, если исполнитель вымыл ее самостоятельно. Посуда тщательно промывается проточной водопроводной водой, затем дистиллированной водой. При необходимости отбора определенного количества раствора пипеткой, нельзя помещать ее в общую склянку с раствором. Отлейте небольшое количество раствора в чистую емкость, из которой производите отбор. После использования оставшиеся реактивы обратно в общую склянку не сливаются.

Перед выполнением лабораторной работы внимательно полностью прочитайте методические рекомендации. Не следует выполнять работу «по отдельным разделам рекомендаций».

Помните, что каждый последующий раздел может содержать пояснения, необходимые для правильного выполнения предыдущей части. При выполнении работ студент должен строго следовать методическим рекомендациям и правилам охраны труда, любые изменения могут проводиться только при согласовании с преподавателем.

По окончании лабораторной работы необходимо выключить электроприборы, восстановить порядок на рабочем месте и сдать его дежурному в лаборатории.

### **Рекомендации по подготовке отчета о выполнении лабораторных работ**

Закончив работу, студент предоставляет преподавателю предварительные результаты работы, позволяющие судить о степени ее выполнения. Окончательные результаты предоставляются при итоговом отчете.

Защита выполненной работы производится индивидуально каждым членом группы. К защите студенты представляют лабораторный журнал, оформленный по следующим пунктам:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название работы;
- 3) цель работы;
- 4) материалы и оборудование (с обязательным указанием концентраций используемых растворов, их назначением и особенностями применения;
- 5) описание основных этапов работы, сопровождаемое записями уравнений химических реакций, описывающих сущность протекающих процессов;



б) расчеты и полученные результаты (расчеты приводятся с использованием расчетных формул, а также по уравнениям химических реакций);

7) выводы по работе (сравнение полученных результатов с нормативными показателями).

При составлении уравнений химических реакций, протекающих в конкретной работе, не забывайте об участии процессов, направленных на устранение мешающего влияния веществ, реакций с участием индикаторов, веществ, направленных на обеспечение условий среды. Для данных процессов в отчете также должны быть представлены уравнения химических реакций с учетом структурных формул используемых соединений (таблица 2 приложения 1).

При подготовке выводов о соответствии исследуемой воды показателям качества необходимо провести сравнение полученного в работе результата с нормативными показателями (таблица 3 приложения 1). При этом необходимо учитывать тип хозяйственного назначения исследуемого водного объекта.

Получаемые количественные результаты должны быть проанализированы с учетом методов статистического анализа. При этом необходимо учитывать статистическую ошибку, которая может быть допущена в работе с учетом использования определенного вида лабораторной посуды (таблица 4 приложения 1). При необходимости построения калибровочного (градуировочного) графика, он выполняется вручную на миллиметровой бумаге. Возможно построение графиков с использованием программ Microsoft Excel, Advanced Grapher, SigmaPlot и т.д. При этом необходимо учесть, что погрешности измерений, допускаемые лабораторной посудой, а также прибором, могут приводить к отклонениям практически полученных результатов от значений, которые должны быть

теоретически получены с учетом объединенного уравнения Бугера–Ламберта–Бера, описываемого формулой (1):

$$D = \epsilon l c, \quad (1)$$

где  $D$  – оптическая плотность исследуемого раствора;

$\epsilon$  – удельный коэффициент светопоглощения;

$l$  – толщина оптического слоя;

$c$  – концентрация исследуемого компонента в растворе.

Исходя из формулы 1, график зависимости оптической плотности раствора от концентрации исследуемого компонента при прочих равных условиях должен представлять собой прямую линию. Если на практике, измеряя значения оптической плотности раствора при возрастающих концентрациях определяемого компонента, получают возрастающие значения, не образующие прямую, необходимо провести расчет с помощью уравнения регрессии (приложение 2).

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

## Лабораторная работа 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH, ЩЕЛОЧНОСТИ И КИСЛОТНОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения pH, различных видов кислотности и щелочности воды.

### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие о водородном показателе.
2. Изучить основные виды кислотности и щелочности воды как важнейших показателей ее качества.
3. Рассмотреть факторы, влияющие на изменение данных показателей в окружающей среде.
4. Сформировать понятие о водоеме как устойчивой саморегулирующейся природной системе.
5. Закрепить навыки потенциметрического метода анализа и потенциметрического титрования.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Классификация природных вод по величине водородного показателя.
2. Понятие о кислотности и щелочности природных вод.
3. Водоем как буферная система.
4. Кислотные дожди: причины возникновения, экологические последствия.

5. Потенциометрия как метод физико-химического анализа.

### Теоретическое введение

Значение водородного показателя (рН раствора) – важнейшая химическая характеристика поверхностных вод, определяемая по формуле (2) как отрицательный десятичный логарифм концентрации протонов в растворе ( $[H^+]$ ):

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (2)$$

По величине рН все воды делят на 4 класса:

1) сильнокислые ( $pH < 4$ ). Распространены на небольших площадях, где их возникновение обычно связано с окислением сульфидов, проявлениями вулканической деятельности. Такие воды широко распространены в техногенных ландшафтах (цветная металлургия с использованием сульфидных руд, работа угольных тепловых электростанций и др.);

2) слабокислые ( $pH = 4-6,5$ ). Кислая среда, характерная для этих вод, обусловлена разложением органических веществ. Они широко распространены в гумидных ландшафтах;

3) нейтральные и слабощелочные ( $pH = 6,5-8,5$ ). Такие воды распространены в аридных ландшафтах, характеризующихся высокой концентрацией в воде карбонат-анионов;

4) сильнощелочные ( $pH > 8,5$ ). Это содовые воды, высокая щёлочность которых обусловлена присутствием гидрокарбонатов щелочных металлов.

Важнейшую роль в формировании кислотно-основного состояния водной системы играет превращение углекислого газа. Совокупность неорганических соединений углерода формирует карбонатную систему воды. При растворении в воде углекислого газа наступает углекислотное равновесие, описываемое системой уравнений (1–3):





В зависимости от величины рН углекислота находится в воде в виде углекислого газа (свободное состояние) или в виде гидрокарбонатов и карбонатов (связанное состояние). В сильноокислой среде (рН < 4) вся углекислота находится в виде углекислого газа. При величине рН = 8,4 преобладают гидрокарбонаты. Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает с трудом, поэтому высокая концентрация карбонатов наблюдается лишь в сильнощелочных водах (рН > 10,5).

Выделение углекислого газа в результате дыхания и разложения мертвого органического вещества вызывает понижение значений рН. Поглощение углекислого газа в процессе фотосинтеза приводит к повышению величины рН. Увеличение содержания угольной кислоты при увеличении содержания углекислого газа приводит к переходу карбонатов в гидрокарбонаты. В итоге формируется карбонатная буферная система, обеспечивающая стабильность водоема по отношению к поступающим в него кислым водам. Например, поступление в водоем кислотных осадков не приводит к существенному изменению рН водной среды до тех пор, пока не будет превышена буферная емкость водоема.

Щелочностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами. Расход раствора сильной кислоты, затраченной на взаимодействие с компонентами, растворенными в воде, до значения рН = 4,5, выражает общую щелочность воды. При значениях рН < 4,5 щелочность воды равна нулю.

Щелочность создают оксиды, гидроксиды, основные соли и соли слабых кислот. В обычных природных водах ее величина зависит от присутствия гидрокарбонатов щелочно-

земельных металлов, в меньшей степени щелочных. В этом случае значение рН воды не превышает 8,3, а общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости.

Растворимые гидроксиды и карбонаты повышают значение до  $\text{pH} > 8,3$ . Часть общей щелочности, которая соответствует количеству раствора сильной кислот, затраченных для понижения величины до  $\text{pH} = 8,3$ , называется свободной щелочностью воды.

Кислотность воды определяется содержанием в ней веществ, вступающих в реакцию с гидроксид-ионами.

В обычных природных водах кислотность зависит только от содержания свободного диоксида углерода и слабых органических кислот (например, гуминовых). В этих случаях значение рН воды не опускается ниже 4,5. В водоемах, загрязненных промышленными сточными водами, может содержаться большое количество сильных кислот или их солей. В этих случаях величина рН может быть ниже 4,5. Количество щелочи, увеличивающее значение до  $\text{pH} = 4,5$ , характеризует свободную кислотность воды.

Количество раствора сильного основания, затраченного на реакцию с растворенными в воде веществами до величины  $\text{pH} = 8,3$ , выражает общую кислотность воды. При значениях  $\text{pH} > 8,3$  кислотность воды равна нулю.

Для корректного определения значений рН, кислотности и щелочности природной воды рекомендуется проводить определение этих показателей на месте. Если это невозможно, то отбирают пробу в склянку емкостью не менее  $0,5 \text{ дм}^3$ , снабженную притертой пробкой, заполняя ее полностью и закрывая пробкой под водой. При заполнении склянки через кран пробу подводят на дно склянки, заполняют ее полностью и закрывают пробкой, вытесняя пузыри воздуха. Во время

транспортировки склянку предохраняют от нагрева. Определение проводят не позднее, чем через сутки.

Для измерения величины рН воды и определения кислотности или щелочности используют потенциометрическое определение с помощью рН-метра. При анализе сильно загрязненных вод определению могут мешать жиры, минеральные масла, смолы, оседающие на поверхность электрода.

**Обеспечивающие средства:** 1) рН-метр; 2) химические стаканы  $V = 100\text{--}150\text{ см}^3$ ; 3) магнитная мешалка; 4) бюретки  $V = 25\text{ см}^3$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) термометр; 8) фильтровальная бумага; 9) буферные растворы с рН = 4,01; 6,88; 9,22 (при 20 °С); 10) дистиллированная вода; 11) соляная кислота 0,1 Н (из фиксанала); 12) гидроксид натрия 0,1 Н (из фиксанала).

**Задание:** определить величину рН, кислотность и щелочность пробы исследуемой воды.

### **Содержание работы**

При работе с рН-метром необходимо помнить, что:

– стеклянный электрод должен постоянно храниться погруженным в дистиллированную воду или подкисленный раствор;

– шарик электрода выполнен из тонкого стекла, поэтому нельзя касаться его поверхности палочками, пипетками и т.д.

Инструкции по эксплуатации приборов различаются в зависимости от конструкции потенциометра, но перед работой потенциометр должен быть прогрет (заранее включен в сеть) и откалиброван по буферным растворам. Для этого необходимо:

1) поднять электроды из стаканчика с дистиллированной водой, в которой они находились;

2) тщательно обмыть электроды дистиллированной водой из промывалки;

3) осушить электроды фильтровальной бумагой легким прикосновением;

4) опустить электроды в стаканчик с соответствующим буферным раствором;

5) после установки стрелки сравнить значение показания прибора со справочным значением рН буферного раствора при данной температуре раствора (температура должна быть предварительно измерена с помощью термометра). Если показания прибора отличаются от указанного (таблица 5 приложения 1), необходимо пригласить преподавателя или лаборанта для корректировки показаний.

После выполнения калибровки электроды требуется тщательно промыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой.

#### Определение величины рН воды

Если исследуемая вода имеет температуру ниже комнатной, то она должна быть предварительно нагрета.

Налить в стакан анализируемую воду, быстро погрузить в нее электроды и измерить значение рН воды.

#### Определение щелочности воды

Пробу объемом 50–100 см<sup>3</sup> налить в стакан, поместить его на магнитную мешалку. Титровать при перемешивании 0,1 Н раствором соляной кислоты до значения рН = 8,30, а затем до рН = 4,50.

Если на титрование израсходовано более 10 см<sup>3</sup> кислоты, пробу необходимо разбавить, если израсходовано менее 1 см<sup>3</sup> титранта, используют более слабые растворы кислоты.



### Определение кислотности воды

Пробу объемом 50–100 см<sup>3</sup> налить в стакан, поместить его на магнитную мешалку и титровать при перемешивании 0,1 Н раствором гидроксида натрия до значения рН = 4,50 и до рН = 8,30.

#### Оформление результатов

По результатам трех измерений определить среднее значение рН исследуемой воды. Сравнить полученные значения с нормативами рН для вод различного назначения.

По результатам титрований рассчитать значения щелочности и кислотности воды.

Привести уравнения реакций, протекающих в анализируемой пробе воды при определении: а) щелочности; б) кислотности.

#### Контрольные вопросы

1. Рассмотрите влияние показателей химического состава природных вод на формирование рН. Опишите механизмы регулирования рН природных вод.

2. Приведите примеры веществ, присутствующих в воде и увеличивающих показатели щелочности и кислотности. Ответ поясните.

3. При каких условиях и почему в процессе фотосинтеза, протекающего в природном водоеме, может увеличиваться значение рН?

4. Объясните, почему кислотные дожди влияют на величину рН водоемов только при длительном воздействии?

5. Каков должен быть интервал значений рН воды, чтобы можно было определить:

- а) свободную кислотность;
- б) общую кислотность;
- в) свободную щелочность;
- г) общую щелочность?

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определить величину рН раствора, содержащего 0,2 моль/дм<sup>3</sup> гидрокарбоната натрия и 1 моль/ дм<sup>3</sup> карбоната натрия.

2. Объем воды в аквариуме равен 20 дм<sup>3</sup>. Значение рН воды в нем равно 7,0. Рассчитайте объем 0,5 % соляной кислоты, которую надо внести в воду аквариума, чтобы величина рН стала равной 6,0. Плотность раствора кислоты принять равной 1,0 г/см<sup>3</sup>.

3. Разделите предложенные вещества на группы, повышающие и понижающие кислотность вод. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций. Вещества: а) гидросульфит натрия; б) моносουλфид железа; в) дигидрофосфат натрия; г) хлорид цинка; д) сульфат марганца (II).

4. Определить величину общей щелочности воды, если на титрование 200 см<sup>3</sup> пробы затрачено 18,5 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора HCl (K = 0,01).

5. Определить величину общей кислотности воды, если на титрование 150 см<sup>3</sup> пробы затрачено 15,0 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора NaOH (K = 0,12).

6. Проба природной воды имеет щелочность 1,5 ммоль/л и значение рН 7,0 при температуре 298 К. Определить концентрации компонентов карбонатной системы в данной пробе воды. Рассчитать парциальное давление углекислого газа в воздухе, находящемся в равновесии с данной водой.

## Лабораторная работа 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения общего содержания растворенных в воде веществ.

#### **Задачи работы**

1. Конкретизировать понятие о растворах на примере природной воды.
2. Углубить и расширить представления о классах растворов (истинных, коллоидных).
3. Углубить представление о водоеме как сложной физико-химической системе.
4. Закрепить навыки гравиметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Общий химический состав природных вод.
2. Понятие о минерализации.
3. Основные формы нахождения химических веществ в природных водах. Водоем как дисперсная система.
4. Мутность как показатель качества природной и питьевой воды.

#### **Теоретическое введение**

Вода представляет собой сложную физико-химическую систему, в которой вещества могут находиться в различных формах и состояниях. Все вещества, содержащиеся в воде, можно разделить на несколько групп (рис. 2).



Рисунок 2 – Классификация химических веществ, содержащихся в воде

Общий характер растворимости элементов связан с величиной ионного потенциала Картледжа ( $P_k$ ), рассчитываемой по формуле (3):

$$P_k = \frac{Z}{10R_i}, \quad (3)$$

где  $Z$  – заряд иона,

$R_i$  – ионный радиус, нм.

Ионы со значением  $P_k < 3$  водорастворимы, существуют в растворе в виде простых ионов и обогащают раствор по сравнению с взвешенной фазой, не образуя комплексных ионов. При значениях  $P_k = 3-12$  образуются труднорастворимые формы элементов, способные к гидролизу и образованию комплексных ионов. При этом возрастает их концентрация во взвешенных формах по отношению к раствору. Ионы со значениями  $P_k > 12$  образуют растворимые комплексные соединения.

Растворенные вещества отделяют от взвешенных частиц фильтрованием или центрифугированием. Определение растворенных веществ и общего содержания примесей состоит в выпаривании воды, высушивании остатка и взвешивании, а определение взвешенных веществ – в высушивании осадка после его отделения от раствора.

При таком ходе анализа не учитывается содержание в воде летучих веществ, газов и веществ, разлагающихся при нагревании до температуры анализа. Кроме того, данный метод не гарантирует теоретически правильного разделения растворенных и взвешенных веществ. Более правильно в данном случае говорить о делении на вещества, отделяющиеся фильтрованием, и вещества, проходящие сквозь фильтр (такое разделение удовлетворяет практическим целям).

В зависимости от способа анализа для характеристики содержания примесей в воде используют ряд показателей.

1. Общее содержание примесей – сумма всех растворенных и взвешенных веществ, определяемых выпариванием пробы воды (без предварительного фильтрования), высушиванием остатка при 105<sup>0</sup>С до постоянной массы и взвешиванием.

2. Содержание растворенных веществ (сухой остаток) – вещества, определяемые выпариванием профильтрованной пробы воды, высушиванием при 105<sup>0</sup>С и взвешиванием остатка. Эта величина характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, температура кипения и разложения которых превышает 105<sup>0</sup>С.

3. Содержание взвешенных веществ – остаток на фильтре после фильтрования. Его определяют после фильтрования пробы высушиванием осадка при 105<sup>0</sup>С до постоянной массы и взвешиванием, либо косвенно по разности между общим содержанием примесей и количеством растворенного вещества.

4. Остаток после прокаливания – вещества, которые остаются после прокаливания высушенных остатков при 600<sup>0</sup>С до постоянной массы. Показатель показывает общее содержание минеральных веществ, неразлагающихся и не улетучивающихся при указанной температуре.

5. Потери при прокаливании – разность в массе между высушенным и прокаленным остатком. Величина дает ориентировочные данные о содержании в водном растворе органических веществ.

Определение данных показателей позволяет косвенно судить о степени минерализации воды как суммарном содержании минеральных веществ, растворенных в данном объеме воды. По степени минерализации А.И. Перельман выделяет семейства вод:

1) ультрапресные воды (менее  $0,1 \text{ г/дм}^3$ ). Большая часть атмосферных осадков, поверхностные и грунтовые воды тундровых, высокогорных ландшафтов. Эти воды обладают повышенной растворяющей способностью;

2) пресные воды ( $0,1\text{--}1 \text{ г/дм}^3$ ). Они наиболее характерны для рек, озёр и грунтовых вод во влажном климате;

3) солоноватые воды ( $1\text{--}3 \text{ г/дм}^3$ ). Это семейство наиболее развито в степях, саваннах, пустынях. Воды характеризуются ослабленной растворяющей способностью, при небольшом повышении концентрации из них осаждаются труднорастворимые соли, что вызывает карбонатизацию и огипсование почв;

4) солёные воды ( $3\text{--}36 \text{ г/дм}^3$ ). Это воды океанов, слабосолёных озёр, часть грунтовых вод;

5) рассолы (более  $36 \text{ г/дм}^3$ ). Представлены водами солёных озёр и грунтовых вод наиболее засушливых ландшафтов. Характеризуются осаждением широкого химического набора солей.

Определение описанных показателей проводится без консервации проб не позднее, чем через 24 часа для определения взвешенных веществ и не позднее, чем через 72 часа для определения общего содержания примесей.

**Обеспечивающие средства:** 1) весы аналитические; 2) плитка электрическая; 3) баня водяная; 4) шкаф сушильный; 5) печь муфельная; 6) чашки фарфоровые  $V = 50\text{--}250 \text{ см}^3$ ; 7) эксикатор; 8) воронка для фильтрования; 9) колба коническая  $V = 250\text{--}500 \text{ см}^3$ ; 9) фильтровальная бумага обеззоленная.

**Задание:** определить величины сухого остатка, остатка после прокаливания и потери при прокаливании в образце исследуемой воды.

### **Содержание работы**

Для определения величины сухого остатка образец воды (250–500 см<sup>3</sup>) отфильтровать в коническую колбу. В прокаленную до постоянной массы, охлажденную в эксикаторе и взвешенную фарфоровую чашку поместить 50–250 см<sup>3</sup> фильтра. Воду выпарить на водяной бане досуха. Перенести чашку с остатком в сушильный шкаф и высушивать при 105 °С до постоянного веса.

Для определения величины прокаленного остатка сухой остаток перенести в муфельную печь и прокалить при температуре 600 °С до тех пор, пока остаток в чашке не приобретет белый цвет (при значительном содержании железа остаток станет буроватым). Прокаленную чашку перенести в эксикатор, охладить и взвесить. Прокаливание повторять до получения постоянного веса.

### **Оформление результатов**

Привести примеры уравнений химических реакций, которые могут протекать в данной работе.

Вычислить содержание сухого и прокаленного остатка и потери при прокаливании.

### **Контрольные вопросы**

1. В каких единицах измеряются величины сухого остатка, прокаленного остатка и потерь при прокаливании?
2. Чем обусловлена мутность природных вод? Какова роль мутности как показателя качества воды?
3. Почему при проведении данной работы пробы нельзя консервировать и хранить длительное время?
4. Перечислить основные ионы (катионы и анионы), входящие в состав: а) пресных вод; б) соленых вод.

5. Почему величину потери при прокаливании нельзя считать истинным показателем содержания органического вещества в воде?

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Пробу воды объемом  $500 \text{ см}^3$  отфильтровали, упарили (масса пустой чашки  $50,00 \text{ г}$ ) на водяной бане досуха. Чашку с остатком поместили в сушильный шкаф и нагревали при температуре  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы, которая составила  $51,65 \text{ г}$ . После взвешивания чашку с сухим остатком перенесли в муфельную печь и нагревали до постоянной массы при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Итоговая масса составила  $50,88 \text{ г}$ . Рассчитайте содержание сухого остатка, прокаленного остатка и потери при прокаливании для взятого образца воды.

2. В  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды полностью растворили навеску гидрокарбоната кальция. Раствор упарили досуха на водяной бане, высушили до постоянной массы при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  и взвесили. Содержание сухого остатка составило  $1,23 \text{ г/дм}^3$ . Рассчитать массу гидрокарбоната кальция, растворенного в воде, условно приняв, что дистиллированная вода не содержала примесей, а разложение гидрокарбоната протекает полностью до карбоната.

3. Образец озерной воды разделили на две пробы по  $200 \text{ см}^3$ . Первую пробу отфильтровали, осадок высушили до постоянной массы при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  и взвесили. Масса осадка составила  $0,24 \text{ г}$ . Второй образец упарили на водяной бане без предварительной фильтрации, остаток высушили при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвесили. Масса остатка составила  $2,61 \text{ г}$ . Рассчитать содержание взвешенных веществ, сухого остатка и общее содержание примесей для взятого образца воды.



4. Предложить способы умягчения воды (не менее четырех), жесткость которой обусловлена наличием хлорида кальция. Описать физические и химические процессы, лежащие в основе данных способов.

5. Описать используемые в промышленности способы очистки сточных вод от фенолов, указав их преимущества и недостатки.

6. В какой форме, растворенной или нерастворенной, будет находиться гипс при контакте с природной водой, в которой активность катионов кальция равна  $10^{-3.5}$  моль/л, активность сульфат-анионов равна  $10^{-2.2}$  моль/л? Температура и давление системы соответствуют стандартным условиям.

### **Лабораторная работа 3**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения цветности воды.

##### **Задачи работы**

1. Сформировать понятие о цветности воды как важнейшем показателе качества.

2. Рассмотреть основные аналитические методы и приемы определения цветности воды.

3. Закрепить навыки проведения фотометрического анализа.

##### **Вопросы для самоподготовки**

1. Основные органолептические показатели воды.

2. Химический состав природных вод: гумусовые соединения в воде.

## Теоретическое введение

Цветность – показатель качества воды, обуславливающий ее окраску. В природных водах она вызвана, главным образом, присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа (III).

Разделяют два вида цветности: «кажущийся цвет», связанный с присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, и «истинный цвет», обусловленный природой растворенных в воде веществ.

Количество окрашивающих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия в бассейне реки болот и торфяников, степени и характера антропогенного воздействия на объект. Поверхностные воды рек и озер, расположенные в зонах торфяных болот и заболоченных лесов, имеют наибольшую цветность, а в лесостепях и степных зонах – наименьшую. В зимнее время присутствие органических веществ в природных водах минимальное, а весной в период паводка и половодья, а также летом во время усиленного роста сине-зеленых водорослей («цветения воды») оно возрастает. Цветность подземных вод, как правило, ниже по сравнению с поверхностными водами.

Цветность воды определяют, сравнивая ее с искусственными стандартами (платиново-кобальтовая или хромово-кобальтовая шкала), имитирующими цвет природных вод. Определение проводят визуально (примерное) или фотометрически (точное). Результаты выражают в градусах цветности. При определении по платиново-кобальтовой шкале  $1^0$  шкалы соответствует цвету 1 дм<sup>3</sup> воды, окрашенного добавлением 1 мг гексахлороплатината кобальта.

Цветность от 0 до  $50^0$  выражается с точностью до  $2^0$ , от 51 до  $100^0$  – до  $5^0$ , от 101 до  $250^0$  – до  $10^0$ , от 251 до  $500^0$  – до  $20^0$ . При цветности выше  $80^0$  воду необходимо разбавлять, учитывая величину разбавления при расчетах.

При прозрачности менее 20 см для устранения мешающего влияния мутности пробу перед определением цветности центрифугируют и отфильтровывают через мембранный фильтр №4 или фильтр «синяя лента».

Природные воды по цветности подразделяются на малоцветные с цветностью до  $35^0$  и цветные – более  $35^0$ . Цветность питьевой воды не должна превышать  $20^0$ . В исключительных случаях, по согласованию с органами санитарного надзора, к употреблению может быть допущена вода цветностью до  $35^0$ .

Присутствие в воде органических соединений, увеличивающих цветность, ухудшает органолептические свойства, приводит к возникновению посторонних запахов, вызывает резкое падение концентрации растворенного в воде кислорода, затрудняет процессы водоочистки. Использование воды с высокой цветностью на предприятиях, где происходит непосредственный контакт воды с веществом, может вызвать ухудшение качества продукции.

**Обеспечивающие средства:** 1) фотометр; 2) фотометрические кюветы  $l = 5$  см; 3) мерные колбы  $V = 50$  см<sup>3</sup>; 4) пипетки градуированные  $V = 1$  см<sup>3</sup>;  $V = 2$  см<sup>3</sup>;  $V = 5$  см<sup>3</sup>; 5) пипетатор; 6) промывалка; 7) стакан для слива; 8) фильтровальная бумага; 9) миллиметровая бумага; 10) стандартный раствор хромово-кобальтовой шкалы; 11) серная кислота 0,02 М; 12) дистиллированная вода.

### **Подготовка реактивов**

Стандартный раствор хромово-кобальтовой шкалы. Растворить отдельно в 50–100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды 0,0875 г дихромата калия и 2,0000 г гептагидрата сульфата кобальта (II). Смешать растворы, прибавить 1,0 см<sup>3</sup> серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), перенести в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и довести объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор условно соответствует цветности 500<sup>0</sup>.

Раствор серной кислоты 0,02 М. 1,0 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> растворить в небольшом объеме дистиллированной воды, количественно перенести в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и довести объем до метки дистиллированной водой.

**Задание:** определить цветность пробы воды по хромово-кобальтовой шкале.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> внести 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора хромово-кобальтовой шкалы, довести объем до метки раствором серной кислоты. Перемешать растворы, измерить оптическую плотность при длине волны 413 нм и толщине оптического слоя 5 см по отношению к раствору сравнения.

Для анализа пробы исследуемую воду поместить в кювету с толщиной слоя 5 см и определить оптическую плотность по отношению к раствору сравнения при длине волны 413 нм.

### **Оформление результатов**

По полученным результатам построить калибровочный график в координатах градусы цветность–оптическая плотность. По графику определить цветность исследуемой воды.

### Контрольные вопросы

1. Какие воды характеризуются наибольшей цветностью: воды торфяных болот или водоемы лесостепных ландшафтов? Почему?

2. Часто в быту обобщают два понятия «цвет воды» и «цветение воды». Тожественны ли эти понятия? Ответ поясните.

3. Морская вода характеризуется различными цветовыми оттенками. Объясните этот эффект.

4. Часто повышенной цветностью характеризуются сточные воды. Объясните причину этого явления.

5. Каково влияние цветности на экологическое состояние водоемов?

### Задачи для самостоятельного решения

1. В мерной колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$  растворили  $1,409 \text{ г}$  дихромата калия.  $1,0 \text{ см}^3$  полученного контрольного раствора поместили в мерную колбу на  $50 \text{ см}^3$ , добавили последовательно растворы нитрата серебра, персульфата аммония и серной кислоты, перемешали и нагрели. После охлаждения смеси объем довели до метки дистиллированной водой, перемешали и определили оптическую плотность, значение которой оказалось равным  $0,267$ . Параллельно  $10 \text{ см}^3$  анализируемой воды поместили в мерную колбу на  $50 \text{ см}^3$ , обработали аналогично контрольному раствору и определили значение оптической плотности, которое оказалось равным  $0,125$ . Определите содержание  $\text{Cr}^{+6}$  ( $\text{мг/см}^3$ ) в исследуемой пробе воды. Составьте уравнения реакций, протекающих при анализе.

2. К водному раствору, содержащему  $43,75 \text{ мг}$  дихромата калия, прибавили водный раствор, содержащий  $1,0 \text{ г}$  гептагидрата сульфата кобальта (II). Полученный раствор подкислили концентрированной серной кислотой и довели объем до  $1,0 \text{ дм}^3$

дистиллированной водой. 1,0 см<sup>3</sup> полученного раствора поместили в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и довели объем до метки дистиллированной водой. Рассчитать величину цветности конечного раствора по хромово-кобальтовой шкале.

3. Раствор для приготовления платиново-кобальтовой шкалы (1,0 см<sup>3</sup> раствора соответствует 5<sup>0</sup> цветности) готовят следующим образом: в дистиллированной воде, подкисленной 100 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, растворяют 1,246 г гексахлороплатината (IV) калия и 1,00 г гексагидрата хлорида кобальта (II). Доводят объем дистиллированной водой до 1,0 дм<sup>3</sup>. Рассчитать содержание платины и кобальта (мг/см<sup>3</sup>) в полученном растворе.

4. Для определения цветности по платиново-кобальтовой шкале в мерные колбы объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см<sup>3</sup> и т.д. стандартного раствора (см. задачу 3). Объем доводят до метки дистиллированной водой. Рассчитайте значения цветности полученных растворов.

5. Для определения цветности по хромово-кобальтовой шкале стандартный раствор готовят следующим образом: 0,25 г дихромата калия растворяют в дистиллированной воде, подкисляют концентрированной серной кислотой и доводят объем до 1,0 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой (раствор 1). 5,0 см<sup>3</sup> гептагидрата сульфата кобальта растворяют в дистиллированной воде, подкисляют концентрированной серной кислотой и доводят объем дистиллированной водой до 500 см<sup>3</sup> (раствор 2). Смешивают 350 см<sup>3</sup> раствора 1 и 200 см<sup>3</sup> раствора 2 и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup> разбавленной серной кислотой. Полученный стандартный раствор соответствует содержанию платины в стандартном растворе платиново-кобальтовой шкалы (см. задачу 3). Рассчитать содержание хрома и кобальта в полученном стандартном растворе. Во сколько раз нужно

разбавить  $10 \text{ см}^3$  данного раствора, чтобы получить раствор, соответствующий  $2^0$  цветности по платиново-кобальтовой шкале?

6. Цветность воды часто обусловлена растворенными формами Fe (III). Выпадет ли осадок гидроксида железа (III) при смешивании равных объемов раствора хлорида железа (III) с концентрацией 0,1 Н и гидроксида натрия с массовой долей щелочи в растворе 0,1 % ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ )? Значение произведения растворимости гидроксида железа (III)  $PP (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-18}$ .

### **Лабораторная работа 4** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ** **ВОДЫ**

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения окисляемости воды.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать понятие об окисляемости воды как важнейшем показателе ее качества.
2. Изучить виды окисляемости воды, основные причины их возникновения и факторы, влияющие на данные показатели.
3. Развить понятие о водоеме как сложной многокомпонентной природной системе.
4. Закрепить навыки проведения титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Окислительные свойства бихроматов и перманганатов.
2. Окислительно-восстановительное титрование: перманганатометрия, обратное титрование.

3. Химический состав воды: содержание органических веществ и неорганических восстановителей.

### **Теоретическое введение**

Окисляемость характеризует общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями, например, дихроматами и перманганатами. В природных водах окисляемость обусловлена присутствием гуминовых веществ, сероводорода, сульфитов, солей железа (II) и других восстановителей. Под окисляемостью понимается количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, поэтому ее измеряют массой кислорода, затраченного на окисление восстановителей, растворенных в объеме воды ( $\text{мгО/дм}^3$ ).

В зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную и бихроматную окисляемость. Результаты определения окисляемости зависят от окислительной способности реагента, концентрации, температуры, рН воды и т.д. Поэтому все методы определения окисляемости условны.

Наименьшей величиной окисляемости (около  $2 \text{ мгО/дм}^3$ ) характеризуются артезианские воды. Окисляемость грунтовых вод зависит от глубины их залегания: чем глубже залегает вода, тем меньше ее окисляемость. Для чистых грунтовых вод характерна величина окисляемости около  $4 \text{ мгО/дм}^3$ ; для озерных вод – от 5 до  $8 \text{ мгО/дм}^3$ ; для вод болот – до  $400 \text{ мгО/дм}^3$ . В широких пределах колеблется окисляемость речных вод ( $1\text{--}60 \text{ мгО/дм}^3$ ).

Резкое повышение окисляемости свидетельствует о загрязнении источника, требующего применения мер для его очистки. Внезапное повышение окисляемости возникает вследствие загрязнения вод бытовыми стоками.



Наиболее полное окисление достигается применением в качестве окислителя дихроматом калия (дихроматная окисляемость, химическое потребление кислорода (ХПК)). Большинство восстановителей окисляется этим реагентом в кислой среде на 95–100 %. Для более полного окисления его проводят в присутствии катализатора – сульфата серебра. Это основной метод, применяемый при анализе сточных и загрязненных вод, окисляемость которых превышает 100 мгО/дм<sup>3</sup>. Для анализа чистых вод использование дихромата не рационально.

Метод перманганатной окисляемости (метод Кубеля) основан на окислении веществ, присутствующих в воде, раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Без разбавления этим методом можно определить окисляемость до 10 мгО/дм<sup>3</sup>. Определению мешают хлориды при концентрации выше 300 мг/дм<sup>3</sup>. Их мешающее влияние устраняют прибавлением сульфата ртути (II).

Для более точного анализа следует проводить отдельное определение содержания в воде неорганических восстановителей. Полученный результат вычитают из найденной величины окисляемости воды: 1 мг H<sub>2</sub>S потребляет 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – 0,35 мг; 1 мг Fe<sup>2+</sup> – 0,14 мг.

При определении перманганатной окисляемости после реакции должно оставаться не менее 40 % введенного в раствор перманганата калия. При большем расходе реагента пробу необходимо разбавлять.

**Обеспечивающие средства:** 1) электрическая плитка; 2) колбы конические V = 250–300 см<sup>3</sup>; 3) воронки стеклянные; 4) пипетки градуированные V = 10 см<sup>3</sup>; 5) колба мерная V = 200 см<sup>3</sup>; 6) пробирка мерная V = 5 см<sup>3</sup>; 7) промывалка; 8) бюретка; 9) стакан для слива; 10) «кипелки» (капилляры, кусочки фарфора или пемзы) 11) дистиллированная вода;

12) серная кислота, раствор 1:3; 13) серная кислота раствор 1:15; 14) щавелевая кислота 0,01 Н; 15) основной стандартный раствор перманганат калия 0,1 Н.

### **Подготовка реактивов**

Щавелевая кислота 0,01 Н готовится из фиксанала или путем растворения 0,6303 г безводной щавелевой кислоты в растворе серной кислоты (1:15) в мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup>. 1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,08 г атомарного кислорода.

Основной стандартный раствор перманганата калия 0,1 Н готовится из фиксанала или путем растворения 3,2000 г перманганата калия в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в темной склянке, периодически перемешивая. Его можно использовать для анализа через 2–3 недели после приготовления.

**Задание:** определить величину перманганатной окисляемости воды методом Кубеля (для малозагрязненных вод).

### **Содержание работы**

Приготовить 200 см<sup>3</sup> рабочего раствора перманганата калия разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз.

Определить молярно-эквивалентную концентрацию полученного раствора: в коническую колбу налить 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавить 10,0 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты и 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:3). Смесь нагреть до кипения, охладить до 80<sup>0</sup>–90<sup>0</sup>С, титровать рабочим раствором перманганата до слабо-розовой окраски. Рассчитать поправочный коэффициент раствора.

Для проведения анализа в коническую колбу поместить 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, несколько «кипелок», прилить 5 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты (1:3) и 10,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора перманганата калия. Смесь нагреть до кипения и кипятить

10 минут, надев на горло колбы коническую воронку для уменьшения испарения.

*Если в процессе кипячения раствор потеряет розовую окраску или побуреет, определение необходимо повторить, разбавив исследуемую воду.*

К горячему раствору прибавить 10,0 см<sup>3</sup> 0,01 Н раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую смесь титровать рабочим раствором перманганата до слабо-розового окрашивания.

*Определение повторяют, если при обратном титровании щавелевой кислоты израсходовано более 7,0 см<sup>3</sup> или менее 2,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора перманганата. В первом случае разбавляют исследуемую воду, а во втором – используют раствор перманганата меньшей концентрации.*

Одновременно провести холостой опыт со 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, обрабатывая ее так же, как и анализируемую воду. Расход раствора перманганата не должен превышать 0,3 см<sup>3</sup>.

### **Оформление результатов**

Привести молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при определении перманганатной окисляемости воды и при установлении титра раствора перманганата калия. Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления. Рассчитать величину перманганатной окисляемости воды по уравнениям реакций и по закону эквивалентов.

### **Контрольные вопросы**

1. Дать определение окисляемости воды.
2. Описать причины, приводящие к повышению величины окисляемости воды.
3. В каких величинах количественно выражают результаты определения окисляемости? Почему?

4. Какие меры можно принять для уменьшения окисляемости воды водоема?

5. В какой период года возрастает окисляемость воды природных водоемов? Почему?

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить объем 0,01 Н раствора перманганата калия, который можно восстановить в кислой среде с помощью 100 см<sup>3</sup> газообразного сероводорода при нормальных условиях.

2. На титрование 200 см<sup>3</sup> воды затрачено 2,25 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия с концентрацией 0,1 Н ( $K = 0,8466$ ). Сделать вывод о загрязнении воды восстановителями, если норма окисляемости составляет для воды исследуемого водоема 7,6 мгО/л.

3. Раствор перманганата калия для хранения положено поместить в склянку из темного стекла. Титрование раствора щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде проводят при температуре  $T = 70-80$  °С. Объясните эти факты, подтвердив их уравнениями химических реакций.

4. К 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды прибавили 10,0 см<sup>3</sup> 0,01 Н раствора бихромата калия, подкисленного серной кислотой (раствор 1). Раствор кипятили в течение 5 минут, охладили, прибавили 10,0 см<sup>3</sup> 0,01 Н раствора соли Мора. На титрование полученного раствора раствором 1 затрачено 8,0 см<sup>3</sup> титранта. Определить величину ХПК (мгО/дм<sup>3</sup>) для исследуемой пробы, приняв, что дистиллированная вода, используемая для приготовления растворов, не содержит восстановителей. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих при анализе, учитывая, что в качестве восстановителей в анализируемой воде присутствуют сульфит натрия и формальдегид.

5. Приведите примеры используемых в промышленности способов очистки сточных вод от сероводорода. Обоснуйте их, указав достоинства и недостатки каждого метода.

6. В воде водоема при интенсивной аэрации воздухом присутствуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при давлении  $P = 95$  кПа, значении  $\text{pH} = 8,3$ , температуре  $T = 25$  °С и парциальном давлении  $P_{\text{воды}} = 3170$  Па. Во сколько раз изменится величина перманганатной окисляемости данной воды при изменении до величины  $\text{pH} = 5$  и сохранении всех остальных параметров?

### **Лабораторная работа 5**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ И ВЕЛИЧИНЫ БПК**

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения содержания растворенного кислорода в воде.

#### **Задачи работы**

1. Рассмотреть факторы, влияющие на содержание растворенного кислорода в воде.
2. Определить роль кислорода как элемента, формирующего гидрохимический и биологический режим водоема, а также как важнейшего показателя качества воды.
3. Закрепить навыки титриметрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Влияние растворенного кислорода на химические и биохимические процессы в водоеме.
2. Роль живых организмов в формировании гидрохимического режима водоема.
3. Механизм формирования и химический состав сточных вод.

#### 4. Окислительно-восстановительное титрование: йодометрия.

##### **Теоретическое введение**

Количество растворенного в воде кислорода имеет большое значение для оценки санитарного состояния водоемов (таблица 6 приложения 1). Снижение содержания кислорода указывает на резкое изменение биологических процессов в водоеме, а также на его загрязнение восстановителями, способными окислиться кислородом. Этот показатель во многом зависит от природных факторов – атмосферного давления, температуры воды, содержания в ней растворенных солей (таблицы 7, 8 приложения 1).

Кислород является важнейшим окислителем в ландшафтных средах, что обусловлено его высоким кларком и химической активностью. Любая среда, в которой протекают окислительно-восстановительные реакции, может характеризоваться уровнем окисленности или восстановленности. Количественным показателем этой характеристики является окислительно-восстановительный потенциал ( $E_h$ ), по значению которого все природные воды делятся на 3 класса:

1) кислородные воды ( $E_h > 0,4 \text{ В}$ ). Для них характерно присутствие свободного кислорода, поступающего из воздуха или за счёт фотосинтеза водных растений. Такие воды характеризуются высокой окислительной способностью, в них действуют аэробные бактерии, окисляющие органические вещества;

2) глеевые воды ( $E_h < 0,4 \text{ В}$ ). Это восстановительные воды, не содержащие сероводорода. Они формируются в местах с малым содержанием свободного кислорода и большим количеством органических остатков. Органические вещества в них окисляются анаэробными бактериями за счёт кислорода

неорганических соединений. Соединения железа и марганца в таких водах обычно присутствуют в двухвалентной форме и имеют высокую подвижность;

3) сероводородные воды ( $Eh < 0$ ). Они содержат сероводород и сульфиды, возникают в бескислородных условиях при высоких содержаниях сульфатов в водах, где анаэробные бактерии окисляют органические вещества за счёт восстановления сульфатов. Такой тип вод характерен для солончаков, илов солёных озёр, глубоких подземных и мангровых вод. В этих условиях многие металлы осаждаются в виде труднорастворимых сульфидов, что снижает их миграционную способность.

Повышение содержания растворенного в воде кислорода происходит за счет процесса адсорбции из атмосферы, скорость которого возрастает с понижением температуры воды и повышением атмосферного давления. Другим источником является продуцирование автотрофами в процессе фотосинтеза, протекающее наиболее интенсивно в освещенных верхних слоях.

К процессам, приводящим к уменьшению содержания кислорода в воде, относятся реакции биологического окисления (дыхание гидробионтов), биохимические процессы разложения органических веществ, химическое окисление присутствующих в воде восстановителей. Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры и количества бактерий.

Йодометрический метод определения содержания растворенного кислорода (метод Винклера) основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца (IV) вновь переходит в  $Mn^{2+}$ , окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йодид-иона. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

Предел обнаружения растворенного кислорода по данному методу составляет 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Определению мешают взвешенные и органические вещества, присутствие нитритов и солей железа.

Степень насыщения воды кислородом представляет собой относительное содержание кислорода в воде, выраженное в процентах его нормального содержания. Для расчета данной величины применяется формула (4):

$$M = \frac{10130800a}{NP}, \quad (4)$$

где M – степень насыщения воды кислородом, %;

a – концентрация кислорода, определенная в эксперименте, мгО/дм<sup>3</sup>;

P – фактическое атмосферное давление, Па;

N – нормальная концентрация кислорода при данной температуре, минерализации (солености) и нормальном давлении, мгО/дм<sup>3</sup>.

По изменению содержания растворенного в воде кислорода за определенный временной промежуток можно рассчитать величину БПК – массу кислорода (мг), требуемую для окисления находящихся в 1 дм<sup>3</sup> воды органических веществ в аэробных условиях при 20 °С в результате протекающих в воде биохимических процессов за определенный период времени.

Это суммарный показатель санитарного состояния водоема, отражающий загрязнение его биохимически окисляющимися веществами, а также процессы самоочищения. По показателю БПК можно косвенно судить о степени загрязненности водоема (таблица 9 приложения 1).

При загрязнении водоемов преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами с относительно постоянным составом и свойствами БПК<sub>5</sub> (пятисуточное) составляет 70 % БПК полного. Среди загрязняющих веществ, растворенных в



промышленных стоках, могут быть соединения, как тормозящие, так и увеличивающие процессы БПК. В связи с этим для водоемов, загрязненных промышленными сточными водами, БПК<sub>5</sub> может составлять от 10 до 90 % полного БПК.

В настоящее время используют несколько методов определения БПК, но наиболее распространено определение по разности содержания растворенного кислорода до и после инкубации при стандартных условиях (20 °С, аэробные условия без дополнительного поступления света и воздуха).

В величину БПК не входит расход кислорода на нитрификацию. Для подавления этого процесса в воду вводят вещества, ингибирующие нитрифицирующие микроорганизмы и не влияющие на микроорганизмы, осуществляющие основные биохимические процессы (этилентиокарбамид, аминтиокарбамид).

По скорости биохимического окисления на основании величины константы скорости (К) вещества, растворенные в воде, делят (по В.Г. Каплину) на:

- легкоокисляющиеся, или «биологически мягкие» ( $K = 1,4-0,3 \text{ сут}^{-1}$ ): формальдегид, низшие ароматические спирты, фенол, фурфурол;
- медленно окисляющиеся, или «биологически жесткие» ( $K = 0,05-0,002 \text{ сут}^{-1}$ ): сульфанол, неионогенные ПАВ;
- вещества, скорость окисления которых имеет среднее значение между скоростями окисления вышеназванных групп ( $K = 0,3-0,05 \text{ сут}^{-1}$ ): нафтолы, крезолы, ксиленолы, пирогаллол, анионоактивные ПАВ.

В зависимости от присутствия в водной системе веществ с той или иной скоростью окисления процесс биохимического окисления может быть коротким (2-3 дня), или может затянуться до 15–20 дней и более. Поэтому за процессом БПК следует наблюдать до тех пор, пока содержание в пробе

растворенного кислорода не перестанет снижаться (в воде остаются лишь соединения, не поддающиеся биохимическому окислению). Полученное значение определяет полное БПК. Срок его определения в каждом конкретном случае устанавливают экспериментально. Скорость биохимического окисления зависит также от количества содержащихся в воде микроорганизмов и их приспособленности к среде.

**Обеспечивающие средства:** 1) кислородные склянки  $V = 100\text{--}250\text{ см}^3$ ; 2) бюретки; 3) колбы конические  $V = 250\text{ см}^3$ ; 4) пипетки  $V = 1\text{ см}^3$ ,  $V = 5\text{ см}^3$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) раствор сульфата марганца (II) или хлорида марганца (II); 8) щелочной раствор йодида калия; 9) соляная кислота, раствор 2:1; 10) тиосульфат натрия 0,02 N; 11) крахмал, 0,5 % раствор.

#### **Приготовление реактивов**

Сульфат или хлорид марганца (II), раствор. Растворить 400,00 г дигидрата сульфата марганца (II) или 425,00 г тетрагидрата хлорида марганца (II) в дистиллированной воде и довести объем до  $1,0\text{ дм}^3$ . Фильтровать через бумажный фильтр или слить раствор через сифон после полного отстаивания осадка. Разбавленный раствор в кислой среде при добавлении йодида калия не должен выделять свободного йода.

Щелочной раствор йодида калия. Растворить 150,0 г йодида калия в  $150\text{ см}^3$  дистиллированной воды. При подкислении разбавленный раствор не должен выделять йода. Растворить 500,0 г гидроксида натрия или 700,0 г гидроксида калия в  $500\text{ см}^3$  дистиллированной прокипяченной (для удаления диоксида углерода) воды. Оба раствора смешать, довести объем до  $1,0\text{ дм}^3$  дистиллированной водой.

### Задание:

а) определить содержание растворенного кислорода и степень насыщения воды кислородом в исследуемой воде методом Винклера;

б) определить значение БПК<sub>5</sub> исследуемой воды.

### Содержание работы

Откалибровать используемую кислородную склянку (рис. 3) взвешиванием. Для этого определить объем склянки по разности массы склянки, полностью заполненной дистиллированной водой при 20 °С и закрытой пробкой, и массы пустой сухой склянки, также закрытой пробкой.

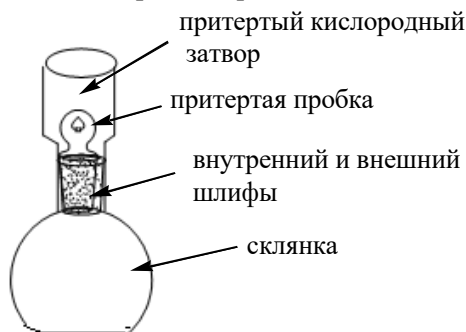


Рисунок 3 – Кислородная склянка

Отобрать пробу в кислородную склянку. При взятии пробы из водоема с помощью батометра резиновую трубку опустить до дна склянки, пропуская несколько объемов воды, и наполнить ее так, чтобы вода переливалась через край. При отсутствии батометра склянку с грузом и закрытой пробкой опустить на требуемую глубину, открыть пробку привязанным к пробке шнуром и держать на намеченной глубине до прекращения выхода пузырьков воздуха. Вынутая склянка должна быть наполнена до краев. При отборе пробы с поверхности или из крана необходимо просто заполнить склянку до краев.

Кислород зафиксировать на месте сразу после отбора пробы. Для этого в образец ввести 1,0 см<sup>3</sup> раствора сульфата или хлорида марганца и 1,0 см<sup>3</sup> щелочного раствора йодида калия на 100–150 см<sup>3</sup> пробы. После введения реактивов закрыть склянку пробкой, следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Содержимое тщательно перемешать многократным переворачиванием склянки. Для большей надежности сверху на колбу надеть кислородный затвор, заполненный исследуемой водой. В таком состоянии пробу можно оставить для транспортировки, но не больше, чем на 1 сутки.

*Стекло, из которого изготовлены кислородные склянки, очень тонкое и хрупкое. Склянки, особенно наполненные, могут сломаться даже при слабом надавливании на них. Для предотвращения поломки при транспортировке склянки обматывают или помещают в чехлы из мягкой ткани, или в тару, снабженную специальными ячейками.*

Перед титрованием (осадок должен хорошо осесть) прилить в склянку 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Склянку закрыть пробкой, содержимое тщательно перемешать до растворения осадка.

Пробу перелить в коническую колбу и быстро титровать раствором тиосульфата натрия до слабо-желтого окрашивания. Прибавить 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжать титровать до исчезновения синей окраски.

Вторую кислородную склянку заполнить исследуемой водой и поместить в термостат при температуре 20 °С на 5 суток, после чего определить в данной воде содержание растворенного кислорода.

### **Оформление результатов**

Рассчитать содержание растворенного кислорода в исследуемой пробе.

Рассчитать процент насыщения воды по отношению к нормальному содержанию кислорода при данной температуре и давлении.

По результатам определения растворенного кислорода до и после инкубации определить значение БПК<sub>5</sub> для исследуемой воды.

Привести молекулярные, ионные, электронно-ионные уравнения химических реакций, лежащих в основе метода Винклера.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. В результате каких процессов, протекающих в водной среде, происходит изменение концентрации растворенного кислорода? Ответ подтвердите объяснениями и уравнениями химических реакций.

2. Какие факторы антропогенного характера способствуют снижению содержания кислорода в воде?

3. Как зависит насыщение воды кислородом от глубины водоема, от времени года?

4. Как влияет содержание растворенного кислорода на процессы эвтрофикации водоемов?

5. Почему отбор проб для определения содержания растворенного кислорода в воде необходимо проводить до 12 часов дня?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитать содержание растворенного кислорода в исследуемой воде, если на титрование 150 см<sup>3</sup> этого раствора затрачено 7,0 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,04 Н. Исходя из полученного результата, выскажите свое мнение о качестве данной воды.

2. Рассчитать объем 0,02 Н раствора тиосульфата натрия, который необходимо затратить на титрование 100 см<sup>3</sup> при содержании растворенного кислорода в воде 6,0 мг/см<sup>3</sup>.

3. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью  $300 \text{ см}^3$  (рабочий опыт) и  $250 \text{ см}^3$  (контрольный опыт). В первую склянку ввели  $1,00 \text{ см}^3$   $\text{MnCl}_2$  и  $3,00 \text{ см}^3$  щелочного раствора иодид-иодатной смеси; во вторую (контрольный опыт) –  $1,00 \text{ см}^3$   $\text{MnCl}_2$ ,  $3,00 \text{ см}^3$  иодид-иодатной смеси и  $5,00 \text{ см}^3$   $\text{HCl}$  (пл.  $1,19 \text{ г/мл}$ ). После соответствующей обработки на титрование йода в рабочем опыте израсходовано  $6,20 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия ( $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01581 \text{ г/см}^3$ ), а на титрование йода в контрольном опыте –  $2,80 \text{ см}^3$  того же раствора. Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в  $\text{мг/дм}^3$  при нормальных условиях.

4. Рассчитать процент насыщения воды кислородом, если его содержание в пробе воды при давлении  $P = 780 \text{ мм рт. ст.}$  и температуре  $T = 296 \text{ К}$  составляет  $8,23 \text{ мг/дм}^3$ .

5. Определить содержание растворенного кислорода в воде, если при консервации  $100 \text{ см}^3$  пробы воды раствором хлорида марганца (II) и щелочным раствором йодида калия с последующей обработкой соляной кислотой образовалось  $31,75 \text{ мг}$  йода (реагенты взяты в стехиометрических отношениях, реакции протекают полностью).

6. На сколько молей уменьшится равновесное содержание кислорода в каждом литре верхнего слоя воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха от  $T_1 = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , если парциальное давление кислорода не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

## **Лабораторная работа 6**

### **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА**

**Цель работы:** ознакомиться с методами количественного определения железа в воде.

#### **Задачи работы**

1. Освоить роданидный метод количественного анализа железа в воде.
2. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Железо как микроэлемент.
2. Пути поступления железа в окружающую среду.
3. Факторы, влияющие на формы нахождения железа в воде.
4. Фотометрия как метод количественного анализа.

#### **Теоретическое введение**

Содержание железа в поверхностных пресных водах составляет десятые доли мг/дм<sup>3</sup>. Основными источниками его соединений в природных водах являются процессы химического выветривания и растворения горных пород. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками. В питьевую воду железо может поступать при применении для очистки воды коагулянтов, либо из-за коррозии водопроводных труб.

Основной формой в воде являются комплексные соединения Fe (III) с растворенными неорганическими и органическими соединениями, главным образом с гуматами. Поэтому повышен-

ное содержание железа наблюдается в болотных водах (единицы мг/дм<sup>3</sup>) с высоким содержанием гумусовых веществ.

Концентрация железа в воде зависит от рН и содержания растворенного кислорода. При рН = 8.0 основной формой железа является гидрат оксида, находящийся во взвешенной коллоидной форме. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков мг/дм<sup>3</sup>) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями рН и с низким содержанием растворенного кислорода. В них железо присутствует в основном в растворенном двухвалентном виде. В районах залегания сульфатных руд и зонах молодого вулканизма концентрации железа могут достигать сотен мг/дм<sup>3</sup>. Много железа растворено в кислых бескислородных подземных водах.

Железо в воде колодцев и скважин может находиться как в окисленной, так и в восстановленной форме, но при отстаивании воды оно всегда окисляется и может выпадать в осадок или придавать воде желтовато-бурую окраску. При содержании железа выше 1 мг/дм<sup>3</sup> вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. ПДК железа для вод питьевого назначения 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Роданидный метод количественного определения Fe (III) в воде основан на взаимодействии ионов Fe<sup>3+</sup> в растворе с роданид-ионами в кислой среде с образованием раствора роданида железа красного цвета. Содержание Fe (III) находят по калибровочному графику.

Ионы Fe<sup>3+</sup> в зависимости от концентрации роданид-ионов образуют ряд комплексов с координационным числом от 1 до 6. Значения констант нестойкости полученных комплексов с возрастанием координационного числа возрастают от  $K_1 = 5 \times 10^{-3}$  до  $K_5 = 7 \times 10^{-1}$ . Роданидные комплексы железа мало-



устойчивы, их образование зависит от избытка роданид-ионов: 5 ммоль/дм<sup>3</sup> – монороданидный комплекс; 14 ммоль/дм<sup>3</sup> – дироданидный; 40 ммоль/дм<sup>3</sup> – роданид железа (III); 160 ммоль/дм<sup>3</sup> – тетрароданидный; 700 ммоль/дм<sup>3</sup> – пентароданидный. В растворе всегда существует несколько роданидных комплексов, имеющих разные спектральные характеристики. В связи с малой устойчивостью роданидных комплексов и со ступенчатым характером их образования при определении железа всегда необходимо придерживаться одинаковых концентрационных условий и производить измерение оптической плотности через одинаковые промежутки времени после прибавления роданид-ионов.

Определению мешают вещества, связывающие ионы Fe<sup>3+</sup> (галогениды, тартраты, ацетаты) и роданид-ионы (ионы молибдена, вольфрама, кобальта), вещества, способные восстанавливать Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> (сульфиды, сульфиты, йодиды) и сильные окислители, разрушающие роданид-ион (перманганаты, пероксид водорода, нитриты, ионы меди).

Роданид аммония часто содержит некоторое количество тиомочевины, которая восстанавливает железо до двухвалентного, поэтому для получения более достоверных результатов при анализе лучше пользоваться роданидом калия.

Растворы роданида железа при стоянии постепенно обесцвечиваются, так как роданид-ион восстанавливает Fe<sup>3+</sup>. В присутствии некоторых катализаторов обесцвечивание идет настолько быстро, что влияет на результаты определения. Поэтому рекомендуется прибавлять к раствору небольшое количество персульфата калия, что препятствует восстановлению (окислением некоторого количества роданид-ионов можно пренебречь вследствие их избытка).

Во избежание гидролиза солей железа и выпадения осадков гидроксида железа или основных солей необходимо подкислять раствор разбавленной азотной кислотой.

Чувствительность метода составляет  $0,05 \text{ мкг/см}^3$  при толщине фотометрического слоя 5 см. Ее можно резко повысить при помощи экстракции роданидного комплекса органическими растворителями (при экстракции изоамиловым спиртом она возрастает в 5 раз).

**Обеспечивающие средства:** 1) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 2) колбы мерные  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 3) фотометр; 4) фотометрические кюветы  $l = 1 \text{ см}$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) фильтровальная бумага; 9) раствор роданида калия или аммония, 0,1 % раствор; 10) стандартный раствор соли железа; 11) азотная кислота 1:1; 12) дистиллированная вода; 13) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Стандартный раствор соли  $\text{Fe}^{3+}$ . Навеску 0,864 г прозрачных, не выветрившихся кристаллов железосаммонийных квасцов поместить в мерную колбу объемом  $1 \text{ дм}^3$ , растворить в дистиллированной воде, подкислить  $5 \text{ см}^3$  серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и довести объем раствора до метки дистиллированной водой.

**Задание:** определить содержание Fe (III) в исследуемой воде роданидным методом с учетом ограничений расчетов по закону Бера (фундаментальных, химических и инструментальных).

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор соли железа разбавлением стандартного раствора в 2,5 раза.

В мерные колбы на 25 см<sup>3</sup> влить последовательно: 0; 0,20; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,50; 2,25; 3,35; 5,00; 7,50; 10,00 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора, все пробы подкислить 1,00 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:1), прибавить 4,00 см<sup>3</sup> раствора роданида калия, перемешать. Измерить оптическую плотность каждого раствора при 400–450 нм и толщине слоя 1 см через 5 мин после добавления раствора роданида калия.

Для выполнения анализа 20 см<sup>3</sup> исследуемой воды перенести в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> и обработать аналогично контрольным растворам. Измерить оптическую плотность полученного раствора в тех же условиях, при которых строили калибровочный график.

### **Оформление результатов**

По полученным данным построить калибровочный график зависимости оптической плотности растворов соли железа от концентрации.

Определить содержание Fe<sup>3+</sup> в 1 дм<sup>3</sup> исследуемой воды.

Составить уравнения реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова биологическая роль железа как микроэлемента?
2. В каких формах железо находится в водной среде? Какие факторы оказывают влияние на формы нахождения железа в водной среде?
3. Назовите основные источники поступления железа природного и антропогенного происхождения в водную среду.
4. Объясните, почему в кислой среде подавляется гидролиз солей железа?

5. Приведите примеры уравнений реакций, демонстрирующих взаимодействие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с веществами, мешающими его определению роданидным методом.

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. В мерную колбу объемом  $100 \text{ см}^3$  поместили  $10,0 \text{ см}^3$  раствора хлорида железа (III), добавили ацетон и раствор роданида аммония, довели объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор фотометрировали при толщине слоя  $l = 2 \text{ см}$  и длине волны  $\lambda = 480 \text{ нм}$ . Оптическая плотность раствора составила  $0,75$ . Рассчитать концентрацию раствора ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ) хлорида железа (III), взятого для анализа, если молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon = 1400 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ .

2. В мерной колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$  растворили навеску  $2,415 \text{ г}$  нонагидрата сульфата железа (III). Объем раствора довели до метки дистиллированной водой.  $1,0 \text{ см}^3$  полученного раствора поместили в мерную колбу на  $50 \text{ см}^3$  и довели объем до метки серной кислотой. Рассчитать содержание железа ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ) в конечном растворе.

3. Образец минерала массой  $10,0 \text{ г}$  обработали раствором соляной кислоты и отфильтровали. К фильтрату прибавили избыток раствора гидроксида натрия, выпавший осадок отфильтровали, промыли, растворили в серной кислоте. Объем полученного раствора довели до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$ . В мерную колбу объемом  $100 \text{ см}^3$  поместили  $10,0 \text{ см}^3$  полученного раствора, довели объем до метки дистиллированной водой и фотометрировали. По данным анализа содержание железа в конечном растворе составило  $0,25 \text{ мг}/\text{см}^3$ . Рассчитать массовую долю железа в исходном образце минерала.

4. Чему равна молярная и массовая концентрации вещества, молярная масса которого  $M = 100 \text{ г/моль}$ , если оптическая плотность раствора  $D = 0,2$ , толщина оптического слоя  $l = 10 \text{ мм}$ , молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon = 3440 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ ?

5. В мерной колбе на  $1 \text{ дм}^3$  растворили  $1,583 \text{ г}$  железокалиевых квасцов. Раствор довели до метки (раствор 1). Полученный раствор разбавили в 1000 раз, получив основной рабочий раствор железа (раствор 2). Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на  $25 \text{ мл}$  внесли  $0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 \text{ мл}$  рабочего раствора и довели объемы до метки (растворы 3–8). Рассчитайте содержание железа в каждом из полученных растворов ( $\text{мкг/дм}^3$ ).

6. Используя данные постоянных изменений величины светопоглощения при различных мольных долях лиганда (XL), приведенных в таблице 1, определите формулу комплекса, образующегося между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SCN}^-$ .

Таблица 1 – Светопоглощение растворов при различных значениях мольной доли лиганда

XL	поглощение	XL	поглощение	XL	поглощение
0,0200	0,068	0,3887	0,767	0,7885	0,540
0,0870	0,262	0,4964	0,807	0,8923	0,325
0,1792	0,471	0,5811	0,790	0,9787	0,071
0,2951	0,670	0,6860	0,701		

## **Лабораторная работа 7**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения железа в воде.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить понятие о железе как микроэlemente.
2. Продолжить изучение форм нахождения железа в природных водах.
3. Изучить сульфосалициловый метод количественного определения общего железа и его форм в воде.
4. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Миграционная способность различных форм железа в компонентах окружающей среды.
2. Участие железа в процессах комплексообразования в окружающей среде.
3. Участие железа в окислительно-восстановительных процессах в окружающей среде.
4. Роль железа в формировании водных экосистем.

#### **Теоретическое введение**

Железо в природных водах может находиться в виде двух- и трехвалентных ионов, органических и неорганических коллоидов ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , комплексных соединений с гуматами и фульвокислотами), в виде тонкодисперсной взвеси.

Коллоидная гидроокись железа образуется при значениях  $\text{pH} = 3-4,5$ . При дальнейшем повышении значений  $\text{pH}$ , особенно, в окислительных условиях, гидроксид железа выпадает в осадок. В поверхностных водах железо обычно встречается

в виде органических комплексных соединений, либо коллоидных или тонкодисперсных взвесей.

При наличии больших количеств углекислоты и отсутствии растворенного кислорода, например, в подземных водах, преобладающей формой существования железа является устойчивый гидрокарбонат двухвалентного железа. При уменьшении концентрации углекислоты (при повышении pH) и появлении в воде растворенного кислорода или других окислителей, происходит процесс гидролиза, и железо переходит в малорастворимый гидроксид трехвалентного железа. При этом образуется ряд промежуточных соединений, и в воде одновременно присутствуют недиссоциированные молекулы и ионы:  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ . Далее происходит окисление с образованием трехвалентных соединений железа.

Переход железа из восстановленной формы в окисленную или наоборот приводит к изменению миграционной способности элемента: уменьшение заряда приводит к активизации миграции, а повышение степени окисления – к осаждению элемента и понижению интенсивности миграционных процессов.

Сульфосалицилатные комплексы используются для определения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  при совместном присутствии: в кислой среде в виде моносальфосалицилатного комплекса определяют  $\text{Fe}^{3+}$ , в щелочной среде в виде трисульфосалицилатного комплекса – суммарное содержание  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . По разности двух определений находят содержание  $\text{Fe}^{2+}$ .

Сульфосалициловая кислота образует с  $\text{Fe}^{3+}$  три различных окрашенных комплекса, отличающихся по составу:

а) при  $\text{pH} = 1,8-2,5$  образуется красно-фиолетовый комплекс моносальфосалицилата железа ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$ ;  
 $\varepsilon = 1800 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ );

б) в интервале  $\text{pH} = 4,0\text{--}7,0$  преобладает коричнево-оранжевый комплекс дисульфосалицилата железа;

в) при  $\text{pH} = 8,0\text{--}10,0$  устойчив желтоватый комплекс трисульфосалицилата железа ( $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ нм}$ ;  $\varepsilon = 5800 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ ).

При  $\text{pH} = 12,0$  сульфосалицилаты железа начинают разрушаться с выделением осадка основных солей и гидроксида железа (III).

Сульфосалицилатные комплексы железа более устойчивы, чем роданидные, и менее зависят от условий образования (при соблюдении интервала  $\text{pH}$  железо образует с сульфосалициловой кислотой только один доминирующий комплекс).

Сульфосалицилатный метод можно использовать для определения железа в присутствии фосфатов, ацетатов, боратов. При проведении реакции в кислой среде определению железа мешают фториды, но не мешают даже значительные количества меди и алюминия.

**Обеспечивающие средства:** 1) пипетки мерные  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ; 2) мерные колбы  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $V = 250 \text{ см}^3$ ; 3) фотометр; 4) фотометрические кюветы  $l = 1 \text{ см}$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) фильтровальная бумага; 9) стандартный раствор соли железа; 10) раствор сульфосалициловой кислоты  $\omega = 0,1$ ; 11) аммиачный буферный раствор ( $\text{pH} = 9,5\text{--}10,0$ ); 12) дистиллированная вода; 13) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Стандартный раствор соли железа. Навеску металлического железа массой  $2,7933 \text{ г}$  поместить в стакан, растворить при умеренном нагревании в  $50\text{--}70 \text{ см}^3$  смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3:1), кипятить до удаления оксидов азота. После охлаждения полученный раствор перелить в мерную колбу объемом  $1 \text{ дм}^3$  и разбавить дистиллированной водой до метки.



Аммиачный буферный раствор ( $pH = 9,5-10,0$ ). Смешать  $100\text{ см}^3$  20 % раствора хлорида аммония и  $100\text{ см}^3$  25 % раствора аммиака, довести объем до  $1,0\text{ дм}^3$  дистиллированной водой. Хранить раствор в плотно закрытой посуде во избежание потерь аммиака.

**Задание:** определить общее содержание железа, содержание Fe (III) и Fe (II) в исследуемой воде сульфосалициловым методом.

### Содержание работы

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор соли железа разбавлением стандартного раствора в 250 раз.

При определении  $Fe^{3+}$  в виде моносальфосалицилата в ряд мерных колб на  $25\text{ см}^3$  ввести последовательно: 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5  $см^3$  рабочего раствора соли Fe (III), прибавить  $5,0\text{ см}^3$  раствора сульфосалициловой кислоты,  $0,5\text{ см}^3$  аммиачного буферного раствора и довести до метки дистиллированной водой. При необходимости довести раствор до значения  $pH = 2-2,5$  раствором аммиака или соляной кислотой.

Через 10 мин фотометрировать растворы при длине волны  $\lambda = 490\text{ нм}$ , используя кювету с толщиной оптического слоя  $l = 3\text{ см}$ .

Для определения суммарного содержания железа в виде трисульфосалицилата в ряд мерных колб объемом  $25\text{ см}^3$  ввести последовательно те же объемы рабочего раствора соли Fe (III), что и при определении моносальфосалицилата. Прибавить  $5,0\text{ мл}$  раствора сульфосалициловой кислоты,  $5,0\text{ мл}$  аммиачного буферного раствора и довести объем до метки дистиллированной водой.

Фотометрировать растворы через 10 мин при длине волны  $\lambda = 400\text{ нм}$  и толщине оптического слоя  $l = 3\text{ см}$ .

Для выполнения анализа отобрать аликвоты исследуемой воды, содержащие не более 50 мг железа, ряд аликвот провести через операции образования моносульфосалицилата железа для определения содержания  $\text{Fe}^{3+}$ .

Второй ряд аликвот провести через операции образования трисульфосалицилата железа для определения содержания общего железа.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочные графики зависимости оптической плотности от концентрации для растворов моносульфосалицилата и трисульфосалицилата. железа.

По калибровочным графикам определить концентрацию общего железа  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в исследуемой воде.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. К макро- или микроэлементам относится железо? Обоснуйте ваш ответ.

2. Укажите условия перехода иона  $\text{Fe}^{2+}$  в ион  $\text{Fe}^{3+}$ .

3. Какова роль железобактерий в окислении  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ ?

4. Какое влияние оказывает железо на органолептические свойства воды?

5. Какова роль окислительно-восстановительного потенциала растворов в соотношении форм окисленного и восстановленного железа в водных растворах?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. При определении железа в виде моносульфосалицилата оптическая плотность раствора, содержащего 0,5 мг железа в 100 см<sup>3</sup>, равна 0,42 ( $l = 2$  см). Вычислите молярный коэффициент поглощения раствора моносульфосалицилата железа.

2. Для определения содержания железа  $100 \text{ см}^3$  воды упарили до объема  $25 \text{ см}^3$  и обработали о-фенантролином, получив окрашенный раствор. Его оптическая плотность составила 0,460 при толщине оптического слоя 1 см. Молярный коэффициент светопоглощения раствора  $\varepsilon = 1100 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ . Рассчитать концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ) в исследуемой воде. Написать уравнение реакции  $\text{Fe}^{3+}$  с о-фенантролином.

3. При фотоколориметрическом определении  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа  $10 \text{ мг}/\text{см}^3$  приготовили ряд разведений, используя различные объемы  $V_{\text{ст}}$  в мерных колбах вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Результаты измерения оптического поглощения (А) полученных растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Оптическое поглощение растворов при различном содержании  $\text{Fe}^{3+}$

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
А	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

4. Определите массу гашеной извести, которая необходима для осаждения железа из сточных вод травильного цеха, если воды содержат  $2,5 \text{ г}/\text{дм}^3$  серной кислоты и  $3,5 \text{ г}/\text{дм}^3$  сульфата железа (II). Объём сточных вод составляет  $100 \text{ м}^3$ , а массовая доля примесей в извести составляет 42 %.

5. ПДК общего железа в питьевой воде по нормативам ВОЗ и СанПиН составляет  $0,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Рассчитать массу соли Мора и массу железокалиевых квасцов, которые необходимо взять для приготовления  $100 \text{ см}^3$  раствора, соответствующего

данной концентрации железа, если соотношение масс железа (II) и железа (III) в растворе составляет 1:5.

б. Концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в смеси могут быть определены с помощью реакции с гексацианорутенатом (II), который образует фиолетово-синий комплекс с  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$ ) и светло-зеленый комплекс с  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ нм}$ ). Молярные коэффициенты поглощения ( $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ ) для комплексных соединений этих металлов составляют при  $\lambda = 550 \text{ нм}$ : для  $\text{Fe}^{3+} - 9970$ ; для  $\text{Cu}^{2+} - 34$ . При  $\lambda = 396 \text{ нм}$  эти значения равны, соответственно, 84 и 856. При толщине оптического слоя 1,00 см для образца, содержащего  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , мера поглощения света при 550 нм составляет 0,183, а мера поглощения света при 396 нм 0,109. Определить молярные концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в данном образце?

### Лабораторная работа 8

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА ПРИ ПОМОЩИ НИТРОЗО-R-СОЛИ

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения кобальта в воде.

#### Задачи работы

1. Сформировать понятие о кобальте как микро-элементе.
2. Освоить метод количественного определения кобальта с помощью нитрозо-R-соли.

3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### Вопросы для самоподготовки

1. Биологическая роль кобальта.
2. Антропогенные источники поступления кобальта в окружающую среду.
3. Формы нахождения кобальта в воде.

## Теоретическое введение

В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания их из медноколчедановых и других руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Некоторые количества кобальта поступают из почв в результате разложения растительных и животных организмов.

Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями рН. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями, в том числе с органическими веществами природных вод. Соединения двухвалентного кобальта наиболее характерны для поверхностных вод. В присутствии окислителей возможно существование в заметных концентрациях трехвалентного кобальта.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его содержание колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в 1 дм<sup>3</sup>, среднее содержание в морской воде 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Нитрозо-R-соль образует с кобальтом соединение, окрашенное в красный цвет. Мешающее влияние при определении могут оказывать ионы меди и железа (II), с которыми нитрозо-R-соль образует соединения коричнево-желтого и зеленого цвета соответственно. Эти соединения разрушаются при кипячении с разбавленной азотной кислотой, при этом кобальт окисляется до  $Co^{3+}$  и образует прочное окрашенное комплексное соединение красного цвета. Данным методом можно обнаружить 1 мкг кобальта в присутствии 100 мкг меди и 1000 мкг железа. При большем содержании меди и железа

необходимо их предварительно удалять. Чувствительность метода составляет  $0,02 \text{ мкг/см}^3$ .

**Обеспечивающие средства:** 1) пипетки мерные  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 2) мерные колбы  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 3) фотометр; 4) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) фильтровальная бумага; 9) нитрозо-R-соль, 0,1 % водный раствор; 10) раствор ацетата натрия, 0,4 % раствор; 11) стандартный раствор соли кобальта; 12) соляная кислота, раствор 1:1; 13) азотная кислота, раствор 1:1; 14) дистиллированная вода; 15) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Стандартный раствор соли кобальта. Навеску  $0,4769 \text{ г}$  перекристаллизованного и высушенного на воздухе гептагидрата сульфата кобальта (II) растворить в дистиллированной воде и объем довести до  $1,0 \text{ дм}^3$ .

**Задание:** определить содержание кобальта в исследуемой воде с помощью нитрозо-R-соли.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор соли кобальта разбавлением стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

В мерные колбы на  $25 \text{ см}^3$  ввести 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,9; 1,5; 2,0; 3,0;  $4,5 \text{ см}^3$  рабочего стандартного раствора,  $2,0 \text{ см}^3$  раствора нитрозо-R-соли,  $1,5 \text{ см}^3$  раствора ацетата натрия. Прибавить  $0,3 \text{ см}^3$  соляной кислоты, 1-2 капли азотной кислоты.

Раствор кипятить одну минуту, прибавить  $1,0 \text{ см}^3$  азотной кислоты и продолжить кипячение одну минуту.

Колбы охладить, довести объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешать и измерять оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 500\text{--}530 \text{ нм}$  и толщине оптического слоя  $l = 3 \text{ см}$ .

Для проведения анализа испытуемый раствор, содержащий от 0,5 до 20 мкг кобальта в 15 см<sup>3</sup>, поместить в мерную колбу объемом 25 см<sup>3</sup>, обработать аналогично контрольным растворам и измерить оптическую плотность.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации кобальта.

По графику определить содержание кобальта в исследуемой воде.

Записать уравнения реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. К макро- или микроэлементам относится кобальт? Аргументируйте свой ответ.

2. Какова биологическая роль кобальта?

3. В каких формах кобальт находится в водной среде?

4. Назовите антропогенные источники загрязнения природных вод кобальтом.

5. Какие факторы влияют на формы нахождения кобальта в водоемах?

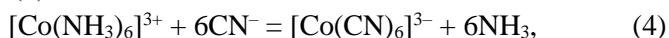
### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Среднее содержание кобальта в морской воде составляет  $1,7 \times 10^{-9}$  ‰. Рассчитайте массу хлорида кобальта (мг), растворенную в 1000 дм<sup>3</sup> такой воды с плотностью 1020 кг/м<sup>3</sup>, предположив, что в ней отсутствуют другие соли кобальта.

2. Кларковое число растворенных форм кобальта в речной воде составляет  $3 \times 10^{-4}$  мг/кг. Рассчитать массу раствора аммиака с массовой долей 16 %, которую необходимо взять для перевода кобальта в гексааммикат в 1,0 дм<sup>3</sup> такой воды (плотность воды принять равной 1,0 г/см<sup>3</sup>), если весь кобальт переходит в гексааммикат.

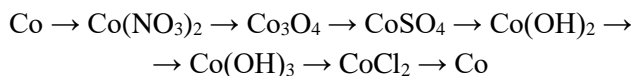
3. Навеску гексагидрата хлорида кобальта (II) массой 2,0 г растворили в воде и довели объем до 1,0 дм<sup>3</sup>. К 10,0 см<sup>3</sup> полученного раствора прибавили 1,0 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия ( $\omega = 0,001$ ;  $\rho = 1,002$  г/см<sup>3</sup>). Раствор отфильтровали, объем фильтрата довели до 100,0 см<sup>3</sup>. Рассчитать концентрацию кобальта (мг/дм<sup>3</sup>) в полученном растворе.

4. Определите возможность протекания в водном растворе процесса, описываемого сокращенным ионным уравнением (4):



если значения констант нестойкости  $K_{\text{нест.}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 3,1 \times 10^{-33}$ , а  $K_{\text{нест.}} [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} = 1,0 \times 10^{-64}$ .

5. Напишите уравнения реакций для осуществления цепочки превращений:



Укажите условия протекания представленных реакций.

6. Выпадает ли осадок при подщелачивании  $5 \times 10^{-3}$  М раствора  $\text{CoCl}_2$  до значения  $\text{pH} = 8,0$ , если ионная сила раствора равна 0,1 моль/л?

### Лабораторная работа 9

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения меди в воде.



### **Задачи работы**

1. Сформировать понятие о меди как микроэлементе.
2. Освоить метод количественного определения меди с помощью диэтилдитиокарбамата.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Биологическая роль меди.
2. Антропогенные источники поступления меди в окружающую среду.
3. Формы нахождения меди в воде.

### **Теоретическое введение**

В поверхностных пресных водах содержание меди колеблется в пределах от нескольких единиц до десятков, реже сотен мкг/дм<sup>3</sup>. Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах присутствие меди обусловлено взаимодействием воды с медьсодержащими горными породами (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризаколла, бротантин).

В водной среде медь может существовать в трех основных формах: взвешенной, коллоидной и растворенной. Растворенная форма может включать свободные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами. Содержание растворенных форм в незагрязненных пресных поверхностных водах колеблется от 0,5 до 1,0 мкг/дм<sup>3</sup>. Значительно более высокие концентрации (до 500–2000 мкг/дм<sup>3</sup>) характерны для горнорудных районов.

Формы соединений меди в природных водах определяются совокупностью различных факторов и процессов, среди которых наиболее значимы процессы гидролиза, комплексообразования и кислотно-основные условия. Растворенные формы меди наиболее характерны для слабокислых вод со значениями  $pH = 5,5-6,5$ . При значениях  $pH \geq 9$  в больших количествах образуются комплексные соединения гидроксида и карбоната меди (II).

В результате гидролиза в водной среде образуются гидроксоформы меди:  $[Cu(OH)]^+$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $[Cu(OH)_3]^-$ ,  $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ . В природных водах преобладают первые две формы.

В системе, содержащей неорганические и органические лиганды, в подавляющем количестве образуются комплексы меди с органическими веществами, среди которых доминируют фульвокислоты, при этом возможно образование коллоидных форм меди.

Метод количественного определения меди в воде с помощью диэтилдитиокарбоматов основан на образовании в слабо-аммиачном растворе диэтилдитиокарбомата меди желто-коричневого цвета.

Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды к образцу добавляют раствор тартрата калия-натрия (сегнетовой соли).

При цветности воды более  $20^0$  пробу обесцвечивают персульфатом аммония. Для этого к  $50 \text{ см}^3$  исследуемой воды прибавляют  $2,5 \text{ см}^3$  5 % раствора персульфата аммония и  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Пробу кипятят до получения первоначального объема и проводят определение.

Предел обнаружения меди по данному методу составляет  $0,02 \text{ мг/дм}^3$ . Диапазон измеряемых количеств меди в пробе 1–30 мкг.

**Обеспечивающие средства:** 1) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 2) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 3) колбы конические  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 4) фотометр; 5) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 6) промывалка; 7) пипетатор; 8) стакан для слива; 9) фильтровальная бумага; 10) водный раствор аммиака; 11) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 0,1 % раствор; 12) крахмал водорастворимый, 0,25 % раствор; 13) кислота соляная, раствор 1:1; 14) кислота серная, раствор 1:5; 15) персульфат аммония, 5 % раствор (свежеприготовленный); 16) N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, 0,1 % раствор (хранят в склянке из темного стекла в темном месте); 17) основной стандартный раствор соли меди; 18) дистиллированная вода; 19) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор соли меди. Растворить 0,393 г медного купороса в мерной колбе на  $1 \text{ дм}^3$  в небольшом количестве воды, подкисленной  $1 \text{ см}^3$  серной кислоты (1:5), и довести объем до метки дистиллированной водой.

**Задание:** определить содержание меди в исследуемой воде с помощью диэтилдитиокарбамата натрия.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий раствор соли меди (II) разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз дистиллированной водой.

В мерные колбы объемом  $50 \text{ см}^3$  поместить 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0;  $30,0 \text{ см}^3$  рабочего стандартного раствора соли меди, довести до метки дистиллированной водой.

Переместить растворы в конические колбы на  $100 \text{ см}^3$ , подкислить растворы 1-2 каплями соляной кислоты, прибавить  $1,0 \text{ см}^3$  раствора сегнетовой соли,  $5,0 \text{ см}^3$  раствора аммиака,  $1,0 \text{ см}^3$  раствора крахмала и  $5,0 \text{ см}^3$  раствора диэтилдитио-

карбамата натрия. Растворы перемешать. Окраска устойчива в течение 1 часа.

Измерить оптическую плотность в кюветах толщиной  $l = 3$  см при длине волны  $\lambda = 430$  нм по отношению к нулевому раствору.

Для проведения анализа  $50 \text{ см}^3$  исследуемой воды обрабатывать аналогично растворам сравнения и измерить оптическую плотность.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации меди.

По графику определить содержание меди в исследуемой воде.

Рассчитать концентрацию меди ( $\text{мг/дм}^3$ ).

Написать уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. В каких формах медь находится в природных и сточных водах? Как содержание этих форм зависит от рН воды?
2. Предложите рациональные способы извлечения меди из природных вод.
3. Назовите источники поступления меди в гидросферу.
4. Опишите роль меди как микроэлемента.
5. В чем заключается опасность при загрязнении соединениями меди окружающей среды?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Опишите методику приготовления рабочего раствора с содержанием меди  $2,0 \text{ мкг/дм}^3$  из кристаллического медного купороса, если в качестве посуды имеются мерные колбы объемом  $1 \text{ дм}^3$  и  $100 \text{ см}^3$ .

2. В мерные колбы объемом  $50 \text{ см}^3$  отобраны аликвоты рабочего раствора с содержанием меди  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Растворы обработаны в соответствии с методикой количественного анализа и измерены значения оптической плотности. По итогам измерений составлена таблица 3.

Таблица 3 – Оптическая плотность растворов при различных содержаниях  $\text{Cu}^{2+}$

V рабочего раствора, $\text{см}^3$	0	1	2	5	10	20
D	0	0,015	0,03	0,075	0,15	0,3

Для анализа отобраны  $25 \text{ см}^3$  исследуемого раствора, которые были обработаны аналогично контрольным растворам, а измеренное значение оптической плотности составило  $0,02$ . Рассчитать содержание меди в исследуемом растворе ( $\text{мг/дм}^3$ ).

3. Метод йодометрического определения меди в медь-содержащих веществах основан на взаимодействии катионов меди (II) с йодид-анионами с последующим титрованием раствора тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Приведите уравнения протекающих при определении химических реакций. Рассчитать массу катионов меди в исследуемом образце, если для анализа взято  $100 \text{ см}^3$  исследуемого раствора, на титрование которого после добавления йодида калия затрачено  $7,0 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $0,05 \text{ Н}$ .

4. Предельно допустимая массовая концентрация ионов меди в воде составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Для очистки промышленных стоков от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  осаждают гидроксид меди (II) добавлением щелочи. Какое значение pH при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  необходимо поддерживать в растворе для снижения содержания ионов меди до предельно допустимого?

5. Вычислить растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в граммах на 100 г воды и в моль/дм<sup>3</sup>, если величина произведения растворимости ПР ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) =  $2,6 \times 10^{-49}$ .

6. Спектры величины поглощения света для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  значительно накладываются. При определении концентрации этих аналитов в смеси была измерена величина поглощения света при 400 нм и 505 нм, при этом получены значения 0,336 и 0,187, соответственно. Индивидуальные молярные коэффициенты поглощения ( $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ ) для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  равны, соответственно: при 400 нм – 15,200 и 5,600; при 565 нм – 0,533 и 5,070. Рассчитайте концентрации аналитов в исследуемой смеси.

### Лабораторная работа 10

#### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ АЛЮМИНОНА

**Цель работы:** ознакомиться с методами количественного определения алюминия в воде.

#### Задачи работы

1. Освоить метод количественного анализа алюминия в воде с помощью алюминона.
2. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### Вопросы для самоподготовки

1. Биологическая роль алюминия.
2. Пути поступления алюминия в водные объекты.
3. Формы нахождения алюминия в воде.

## Теоретическое введение

Являясь одним из самых распространенных элементов в земной коре, алюминий содержится практически в любой природной воде. Он попадает в природные воды естественным путем при частичном растворении глин и алюмосиликатов, а также через атмосферные выбросы и стоки ряда производств (электротехническая, авиационная, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, машиностроение, строительство, оптика, ракетная и атомная техника). Соли алюминия широко используются в качестве коагулянтов в процессах водоподготовки для коммунальных нужд. Содержание алюминия в поверхностных водах колеблется в пределах от единиц до сотен мкг/дм<sup>3</sup> и сильно зависит от степени закисления почв.

Алюминий обладает низкой токсичностью. Повышенное содержание алюминия вызывает нарушение минерального обмена, функционирование нервной системы, размножение и рост клеток. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорбцию фосфора, одновременно в 10–0 раз увеличивается содержание алюминия в костях, печени, семенниках, мозге и в паращитовидной железе. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического действия относят нарушение двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции. Присутствие в воде алюминия в концентрациях, превышающих 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, вызывает выпадение в осадок хлопьев гидрохлорида алюминия, что приводит к ухудшению органолептических показателей воды.

Метод количественного определения алюминия в воде основан на способности иона алюминия образовывать с алюмином комплексное соединение оранжево-красного цвета. Реакция осуществляется при рН = 4,50–4,65 в присутствии

сульфата аммония в качестве стабилизатора окраски, которая фотометрируется при длине волны 525–540 нм.

Определению алюминия в пробе могут мешать соединения трехвалентного железа, образующие с алюминоном комплексное соединение, имеющее аналогичную окраску, а также хлор, фториды, фосфаты и растворенные органические соединения, влияние которых должно быть устранено до проведения химического анализа.

Влияние ионов железа и остаточного хлора устраняется добавлением аскорбиновой кислоты, а хлор и фториды удаляются раствором тиосульфата натрия. При этом влиянием удаляющих веществ при проведении анализа можно пренебречь.

Предел обнаружения алюминия составляет 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,04–0,56 мг/дм<sup>3</sup>.

**Обеспечивающие средства:** 1) колбы мерные  $V = 50 \text{ см}^3$ ; 2) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $2 \text{ см}^3$ ,  $5 \text{ см}^3$ ; 3) фотометр; 4) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 5) промывалка; 6) стакан для слива; 7) пипетатор; 8) фильтровальная бумага; 9) кислота соляная конц.; 10) водный раствор алюминона; 11) сульфат аммония, 33 % водный раствор; 12) ацетатный буферный раствор с  $\text{pH} = 4,7$ ; 13) аскорбиновая кислота, 3 % водный раствор; 20) стандартный раствор соли алюминия; 21) дистиллированная вода; 22) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Стандартный раствор соли  $\text{Al}^{3+}$ . Двенадцативодные алюмокалиевые квасцы массой 1,758 г переносят в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Добавляют 3 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке с хорошо пригнанной пробкой не более 3 месяцев.



Ацетатный буферный раствор. 400,0 г тригидрата ацетата натрия растворяют в мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup> при небольшом нагревании ( $T = 40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в 400-500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Охлаждают раствор, приливают 183 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой (при необходимости доводят величину до  $\text{pH} = 4,9$ , прибавляя небольшими порциями раствор гидроксида натрия или уксусной кислоты). При хранении в холодильнике буферный раствор устойчив не более 3 месяцев.

Раствор алюминона. 0,5 г алюминона растворяют в 100 см<sup>3</sup> нагретой до кипения дистиллированной воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 12,5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора и переливают в мерную колбу объемом 250 см<sup>3</sup>. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, хранят в темной таре не более 3 месяцев.

**Задание:** определить содержание алюминия в исследуемой воде фотометрическим методом с помощью алюминона.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий раствор соли  $\text{Al}^{3+}$  разбавлением основного раствора в 10 раз.

В ряд мерных колб объемом 50 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 и 1,4 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора. Прибавляют 1,0 см<sup>3</sup> раствора сульфата аммония и 2,5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора. Раствор перемешивают, приливают 1,0 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 2,0 см<sup>3</sup> раствора алюминона. Полученные растворы перемешивают 25–30 мин, доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность растворов при длине волны  $\lambda = 525\text{--}540\text{ нм}$  и толщине оптического слоя  $l = 3\text{ см}$ .

Для выполнения анализа пробу воды объемом  $25 \text{ см}^3$  помещают в мерную колбу объемом  $50 \text{ см}^3$ , обрабатывают и измеряют оптическую плотность аналогично построению калибровочного графика.

### **Оформление результатов**

По полученным данным построить калибровочный график зависимости оптической плотности растворов соли алюминия от концентрации.

Определить содержание  $\text{Al}^{3+}$  в  $1 \text{ дм}^3$  исследуемой воды.

Составить уравнения реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова биологическая роль соединений алюминия?
2. В каких формах алюминий находится в водной среде? Какие факторы оказывают влияние на формы нахождения алюминия в водной среде?
3. Назовите основные источники поступления алюминия природного и антропогенного происхождения в водную среду.
4. Какова роль солей алюминия при очистке вод от органических загрязнителей?
5. Опишите пути миграции соединений алюминия в водной экосистеме.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Стандартный раствор соли алюминия объемом  $1,0 \text{ дм}^3$  приготовлен растворением в воде  $0,753 \text{ г}$  гексагидрата хлорида алюминия. Для построения калибровочного графика приготовлен рабочий раствор разбавлением стандартного раствора в 100 раз. Взятая проба воды разбавлена в 50 раз, для анализа использовали  $20,0 \text{ см}^3$  разбавленной пробы. Рассчитать массовую концентрацию алюминия ( $\text{мг/дм}^3$ ) в исследуемой воде, если

оптическая плотность обработанной анализируемой пробы соответствовала оптической плотности  $0,25 \text{ см}^3$  рабочего раствора, проведенного через аналогичные операции анализа.

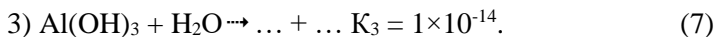
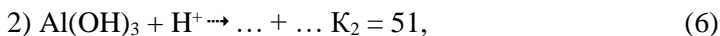
2. Светопоглощение окрашенного раствора соли алюминия, содержащего  $3,2 \text{ мг}$  катионов  $\text{Al}^{3+}$  в  $100 \text{ см}^3$  при  $480 \text{ нм}$  в кювете с толщиной оптического слоя  $2 \text{ см}$ , равно  $34,6 \%$ . Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения.

3. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином при длине волны  $485 \text{ нм}$  равен  $1,6 \times 10^4 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$ . Рассчитать толщину оптического слоя, которую необходимо выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность фотометрируемого раствора при содержании  $10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  была не менее  $0,300$ .

4. Сульфат алюминия массой  $120,0 \text{ г}$  растворили в  $900 \text{ см}^3$  воды, получили раствор с плотностью  $1,04 \text{ г/см}^3$ . Вычислите молярно-эквивалентную концентрацию полученного раствора.

5. Для осветления питьевой воды в нее добавляют сульфат алюминия. Установите остаточную концентрацию катионов алюминия в воде с  $\text{pH} = 6,55$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

6. Определить основную форму нахождения алюминия в поверхностных слоях воды при значении  $\text{pH} = 5,0$  и рассчитать его содержание в этой форме, если образование основных растворенных форм алюминия в природных водах ограничить тремя процессами, описываемыми схемами уравнений (5–7):



## **Лабораторная работа 11**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА И ИОНОВ АММОНИЯ В ВОДЕ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения аммиака и ионов аммония в воде.

#### **Задачи работы**

1. Закрепить понятие об азоте как биогенном элементе.
2. Освоить метод количественного определения аммиака и соединений аммония с помощью реактива Несслера.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

#### **Вопросы для самоподготовки**

1. Взаимопревращения соединений азота в окружающей среде.
2. Биогенная роль аммиака и соединений аммония.
3. Влияние соединений аммония на формирование гидрохимического режима водоемов.

#### **Теоретическое введение**

В природных водах соединения аммония накапливаются при растворении аммиака как продукта биохимического распада азотсодержащих органических соединений. Большое количество аммонийных соединений поступает в водоем с поверхностным и подземным стоком, атмосферными осадками, а также со сточными водами промышленных предприятий. В поверхностных водах, насыщенных кислородом, под действием нитрифицирующих бактерий катион аммония быстро окисляется до неустойчивой нитритной, а затем – до устойчивой нитратной, формы. Наличие ионов аммония в концентрациях, превышающих фоновые значения, указывает на свежее загрязнение и близость источника загрязнения (коммунальные очистные

сооружения, промышленные отстойники, сельскохозяйственные объекты и т.д.).

Обычно в природных водах соединения аммония встречаются в очень незначительных концентрациях, зачастую недоступных существующим массовым методам анализа (сотые доли мг/дм<sup>3</sup>). Увеличение концентрации ионов аммония и аммиака может наблюдаться в осенне-зимние периоды, что связано с отмиранием водных организмов, особенно в зонах их скопления. Уменьшение концентрации этих веществ происходит весной и летом в результате интенсивного усвоения растениями. Прогрессирующее повышение концентрации ионов аммония в воде указывает на ухудшение санитарного состояния водоема.

Метод определения аммиака и аммонийного азота по Несслеру основан на их способности образовывать со щелочным раствором йодида ртути (II) йодид меркураммония, окрашенный в желтый цвет. Метод позволяет определять содержание свободного аммиака, ионов аммония и аммиака, входящего в состав некоторых белковых соединений (альбуминоидный аммиак).

Предел обнаружения  $\text{NH}_4^+$  составляет 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. При низкой концентрации аммиака и ионов аммония получают коллоидный раствор, пригодный для колориметрирования. При содержании выше 3 мг/дм<sup>3</sup> выпадает бурый осадок, мешающий определению. В этом случае определение необходимо проводить после разбавления пробы.

Проведению анализа мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии определение проводят после предварительной отгонки аммиака. Мешающее влияние жесткости воды устраняют, добавляя

раствор сегнетовой соли. Большое количество железа, сульфиды, соединения, повышающие цветность, взвешенные коллоидные частицы удаляют осветлением пробы цинковой пылью, а также коагуляцией гидроксидом алюминия. Мешающее влияние хлора устраняют добавлением тиосульфата или арсенита натрия.

**Обеспечивающие средства:** 1) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ ; 2) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ; 3) колбы конические  $100 \text{ см}^3$ ; 4) фотометр; 5) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 6) промывалка; 7) стакан для слива; 8) пипетатор; 9) фильтровальная бумага; 10) реактив Несслера; 11) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 50 % раствор; 12) основной стандартный раствор хлорида аммония; 13) безаммиачная вода; 14) миллиметровая бумага.

### **Приготовление растворов**

Основной стандартный раствор хлорида аммония. Хлорид аммония высушить до постоянной массы при  $100\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Растворить 2,965 г соли в дистиллированной безаммиачной воде в мерной колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$  и довести объем до метки дистиллированной водой. Добавить  $2 \text{ см}^3$  хлороформа.

**Задание:** определить содержание аммиака и катионов аммония в исследуемой воде с помощью реактива Несслера.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить стандартный рабочий раствор хлорида аммония разбавлением основного стандартного раствора в 20 раз.

В ряд мерных колб вместимостью  $50 \text{ см}^3$  внести 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0  $\text{см}^3$  рабочего стандартного раствора и довести объем до метки безаммиачной водой. Прилить  $1,0 \text{ см}^3$  50 % раствора тартрата калия – натрия и  $1,0 \text{ см}^3$  реактива Несслера, раствор перемешать. Фотометрировать через 10 мин

после прибавления реактива Несслера при длине волны  $\lambda = 425$  нм и толщине оптического слоя  $l = 3$  см.

Для выполнения определения  $50 \text{ см}^3$  исследуемой пробы обработать и фотометрировать аналогично растворам сравнения.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации ионов аммония.

Рассчитать концентрацию ионов аммония и аммонийного азота ( $\text{мг/дм}^3$ ).

Написать уравнение химической реакции, протекающей в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Описать схему круговорота азота в гидросфере, дополнив ее уравнениями соответствующих химических реакций.

2. Описать основные источники поступления соединений аммония в природные воды.

3. В какой период года в воде должно наблюдаться наибольшее содержание соединений аммония? Почему?

4. Описать влияние соединений аммония на процесс эвтрофикации водоемов.

5. В чем заключается негативное влияние превышения концентрации ионов аммония в воде на животные и растительные организмы?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитать содержание азота ( $\text{мг/дм}^3$ ) в растворе, приготовленном путем растворения  $1,0$  г хлорида аммония в воде с доведением объема до  $1,0 \text{ дм}^3$  и последующим разбавлением раствора в  $100$  раз?

2. Какой массой мочевины можно заменить хлорид аммония из задачи 1 для получения раствора с аналогичным содержанием азота?

3. Сколько молей хлорида аммония следует добавить к  $1,0 \text{ дм}^3$  раствора гидроксида аммония с концентрацией  $0,1 \text{ М}$  для того, чтобы концентрация гидроксид-анионов стала численно равна константе диссоциации?

4. Вычислить рН аммиачного буферного раствора с концентрацией гидроксида аммония  $2 \text{ М}$  и нитрата аммония  $0,3 \text{ М}$ .

5. Сколько молей аммиака должно содержаться в  $1,0 \text{ дм}^3$  раствора нитрата диаминсеребра (I) с концентрацией  $0,1 \text{ М}$ , чтобы прибавление  $1,5 \text{ г}$  хлорида калия к  $1,0 \text{ дм}^3$  раствора не вызвало выпадения осадка?

6. Плотность  $10 \%$  раствора хлорида аммония составляет  $1,029 \text{ г/см}^3$ . Плотность твердого хлорида аммония –  $1,536 \text{ г/см}^3$ . Плотность воды –  $0,9974 \text{ г/см}^3$ . Определить изменение объема при образовании  $100 \text{ г}$   $10 \%$  раствора хлорида аммония из сухой соли и воды.

## **Лабораторная работа 12**

### **ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТОВ В ВОДЕ**

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения нитритов в воде.

#### **Задачи работы**

1. Сформировать понятие об азоте как биогенном элементе.
2. Освоить метод количественного определения нитритов путем образования азокрасителя.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.



### **Вопросы для самоподготовки**

1. Азот как биогенный элемент. Роль азота в эвтрофикации водоемов.
2. Антропогенные источники поступления азота в окружающую среду.
3. Круговорот азота в окружающей среде.

### **Теоретическое введение**

Образование нитритов в водоемах происходит, как правило, двумя путями:

- 1) нитрификация – окисление аммиачного и аммонийного азота в нитритную форму под действием особого вида бактерий;
- 2) денитрификация – восстановление нитратной формы азота до нитритной под действием широкого спектра бактериальных организмов.

В поверхностных водах нитритный азот находится главным образом в виде нитритных ионов. В кислых водах может присутствовать некоторое количество азотистой кислоты. Являясь неустойчивыми соединениями, они достаточно легко переходят в другие формы азота. Поэтому, особенно при благоприятных для окисления условиях, характерных для поверхностных вод, их содержание крайне мало (сотые и даже тысячные доли мг/дм<sup>3</sup>). Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических остатков в условиях более медленного окисления, что указывает на загрязнение водоема.

Самый распространенный метод количественного определения нитритов в воде основан на диазотировании сульфаниловой кислоты нитритами с последующим азосочетанием с  $\alpha$ -нафтиламином с образованием красно-фиолетового азокрасителя. Реакция протекает в интервале рН = 1,7–3. Получаемая

окраска с течением времени усиливается, поэтому оптическую плотность измеряют через равные промежутки времени.

Данным методом можно определить нитриты в очень малых концентрациях; нижний предел обнаружения составляет  $0,003 \text{ мг/дм}^3$ . При содержании в воде нитритов более  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  пробу следует разбавить.

Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon = 4 \times 10^4 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \times \text{см}}$  при длине волны  $\lambda = 520 \text{ нм}$ .

Анализируемый на нитриты раствор не должен содержать окислителей, восстановителей или окрашенных веществ; в нем не должна присутствовать мочевины и алифатические амины, так как они могут вступить в реакцию с нитритами с выделением азота. Определению мешают тяжелые металлы, способствующие образованию осадков.

Мешающее влияние мутности и цветности воды устраняют осветлением пробы гидроксидом алюминия.

**Обеспечивающие средства:** 1) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 1 \text{ дм}^3$ ; 2) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 3) колбы конические  $100 \text{ см}^3$ ; 4) фотометр; 5) фотометрические кюветы  $l = 5 \text{ см}$ ; 6) весы технические; 7) промывалка; 8) стакан для слива; 9) пипетатор; 10) фильтровальная бумага; 11) реактив Грисса, 10 % раствор; 12) уксусная кислота, 12 % раствор; 13) основной стандартный раствор нитрита натрия; 14) дистиллированная вода; 15) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор нитрита натрия.  $1,4997 \text{ г}$   $\text{NaNO}_2$  растворить в мерной колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$  в небольшом объеме дистиллированной воды и довести до метки этой водой. Раствор законсервировать добавлением  $1 \text{ см}^3$  хлороформа, хранить в склянке из темного стекла в течение нескольких месяцев, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

Реактив Грисса. 10,0 г сухого реактива Грисса растворить в 100 см<sup>3</sup> 12 % раствора уксусной кислоты. Приготовленный раствор хранить в склянке из темного стекла.

**Задание:** определить содержание нитритов в исследуемой воде.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор нитрита натрия разбавлением основного стандартного раствора в 1000 раз.

В мерные колбы объемом 50 см<sup>3</sup> внести 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора NaNO<sub>2</sub> и довести объем до метки дистиллированной водой.

Перенести полученные растворы в конические колбы на 100 см<sup>3</sup>, прибавить 2,0 см<sup>3</sup> раствора реактива Грисса, перемешать. Через 40 мин (или через 10 мин при помещении пробы в водяную баню при температуре 50–60 °С) фотометрировать при длине волны  $\lambda = 520$  нм по отношению к нулевому раствору. Толщина кюветы  $l = 3$  см.

Для проведения анализа 50 см<sup>3</sup> пробы обработать аналогично растворам сравнения и фотометрировать при тех же условиях.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации нитритов.

По калибровочному графику определить содержание нитритов в исследуемой воде.

Написать уравнения химических реакций, протекающих при проведении работы.

### **Контрольные вопросы**

1. Привести уравнения реакций образования нитритов и перехода их в другие формы азота, протекающие в природных водах.

2. Объясните, почему нитритная форма азота не используется в качестве источника азота для растений при внесении в почву минеральных удобрений.

3. Назвать основные пути поступления соединений азота в гидросферу.

4. С какой целью в проведенной работе в основной стандартный раствор вводят хлороформ?

5. Почему нитритная форма является самой мало распространенной формой азота в водной среде? О чем свидетельствует ее высокое содержание в воде?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Появление в воде нитритного азота приводит к возрастанию величины перманганатной окисляемости воды. Рассчитать значение константы равновесия для реакции окисления нитрита натрия перманганатом калия в сернокислой среде.

2. В водоем произошел сброс вод, одновременно загрязненных нитритом калия и хлоридом аммония? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, которые могут протекать в данном растворе при определении перманганатной окисляемости воды. Возможность протекания этих реакций подтвердите расчетами.

3. Константа диссоциации азотистой кислоты равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Вычислить массовую концентрацию нитрит-аниона в 0,01 М растворе этой кислоты.

4. Вычислить рН буферного раствора, образованного смешением равных объемов 0,06 М раствора азотистой кислоты и 0,01 М раствора нитрита натрия.

5. Рассчитайте объем 0,1 М раствора натрия нитрита, который будет израсходован на титрование 0,2525 г парацетамола нитритометрическим методом определения аминного азота, если его процентное содержание в субстанции 98,60 %; объем титранта в контрольном опыте 0,60 см<sup>3</sup>.

6. Первая ступень процесса нитрификации аммиака – окисление до гидроксиламина, протекает под действием фермента аммиакмонооксигеназы. Используя данные таблицы 4, определите значения  $v_{\max}$ ,  $K_M$ , и  $k_{\text{кат}}$  окисления аммиака, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна  $1,41 \times 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4 – Скорость нитрификации при различных концентрациях субстрата

$c_S^0 \times 10^3, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$v_0 \times 10^6, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \times \text{с}}$	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

### Лабораторная работа 13

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ВОДЕ В ВИДЕ ОРТО- И ПОЛИФОСФАТОВ

**Цель работы:** ознакомиться с аналитическими методами количественного определения фосфатов в воде.

#### Задачи работы

1. Закрепить понятие о фосфоре как важнейшем биогенном элементе.
2. Освоить метод количественного определения фосфатов с помощью молибдата аммония.
3. Закрепить навыки фотометрического анализа.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Круговорот фосфора в окружающей среде.
2. Биогенная роль соединений фосфора.
3. Влияние соединений фосфора на эвтрофикацию и формирование гидрохимического режима водоемов.

### **Теоретическое введение**

Соединения фосфора в природных водах могут присутствовать в минеральной и органической формах, обмен между которыми, а также живыми организмами, является основным фактором, определяющим концентрацию элемента. В растворенном состоянии фосфор может находиться в составе ортофосфорной кислоты и ее анионов, в виде мета-, пиро- и полифосфатов. Основной формой неорганического фосфора при значениях рН воды водоема больше 6,5 являются гидрофосфаты (около 90 %). В кислых водах неорганический фосфор присутствует преимущественно в виде дигидрофосфатов.

В органической форме фосфор входит в состав нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, фосфолипидов, присутствующих в воде в качестве продуктов жизнедеятельности или разложения живых организмов. К фосфорорганическим соединениям относятся также некоторые пестициды.

В нерастворенных формах фосфор может присутствовать в виде взвешенных в воде труднорастворимых фосфатов (включая природные минералы), белковых структур, органических фосфорсодержащих соединений, остатков отмерших организмов. Соединения фосфора в твердой фазе в природных водоемах обычно находятся в донных отложениях.

Концентрация общего растворенного фосфора в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/дм<sup>3</sup>. Концентрация фосфатов в природных водах обычно очень мала – сотые, редко десятые доли мг/дм<sup>3</sup>, в загрязненных водах

она может достигать нескольких мг/дм<sup>3</sup>. Подземные воды содержат обычно не более 100 мкг/дм<sup>3</sup> фосфатов; исключение составляют воды в районах залегания фосфорсодержащих пород. Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов в поверхностных водах наблюдаются обычно весной и летом, максимальные – осенью и зимой, в морских водах – соответственно весной и осенью, летом и зимой.

Фосфор – важнейший биогенный элемент, лимитирующий развитие продуктивности водоемов. Его избыток возникает при поступлении с поверхностным стоком минеральных удобрений с территории водосбора, с животноводческих ферм, с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами и с некоторыми производственными отходами.

Фосфор является важнейшим показателем трофического статуса природных водоемов. Возрастание его концентрации в воде приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта и к изменению его трофического статуса, сопровождаемому перестройкой водного сообщества. Интенсификация процесс эвтрофикации ведет к преобладанию гнилостных процессов, к возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий.

Одно из возможных последствий возрастания концентрации фосфора – рост сине-зеленых водорослей, продукты метаболизма которых относятся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений – нервно-паралитических ядов. Действие токсинов, выделяемых сине-зелеными водорослями, может проявляться в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний, в особенно

тяжелых случаях (при попадании большой массы водорослей внутрь организма) – к параличу. Общее токсическое действие фосфатов возможно лишь при очень высоких дозах.

Самый распространенный метод определения фосфатов основан на реакции образования гетерополиокислот. Особенно удобна додекамолибдатфосфорная (фосфорномолибденовая) кислота, которая применяется также для гравиметрического и титриметрического определения фосфора.

Чаще всего применяют так называемый метод фосфорномолибденовой сини, при котором образующаяся фосфорномолибденовая кислота желтого цвета восстанавливается соответствующим восстановителем (например,  $\text{SnCl}_2$ , аскорбиновой кислотой и др.) в синие гетерополиокисления, содержащие частично пентавалентный молибден. Преимущество этого метода – высокий молярный коэффициент поглощения комплекса в видимой области спектра (22700 при 725 нм), а недостаток – плохая воспроизводимость, особенно при неточном соблюдении соответствующих условий эксперимента.

Определение полифосфатов основано на их гидролизе в кислой среде. При этом они переходят в растворимые ортофосфаты, которые определяются вместе с первоначально бывшими в воде ортофосфатами. Содержание полифосфатов находят по разности между двумя результатами определения ортофосфатов: после гидролиза и до гидролиза.

Чувствительность метода составляет 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

**Обеспечивающие средства:** 1) мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $V = 250 \text{ см}^3$ ,  $V = 1 \text{ дм}^3$ ; 2) пипетка мерная  $V = 1 \text{ см}^3$ ,  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ; 3) колбы конические 100 см<sup>3</sup>; 4) фотометр; 5) фотометрические кюветы  $l = 3 \text{ см}$ ; 6) промывалка; 7) стакан для слива; 8) пипетатор; 9) фильтровальная бумага; 10) основной стандартный раствор дигидрофосфата калия; 11) кислый



раствор молибдата аммония (реактив 1); 12) слабокислый раствор молибдата аммония (реактив 2); 13) серная кислота, 37 % раствор; 14) основной стандартный раствор хлорида олова (II); 15) миллиметровая бумага.

### **Приготовление реактивов**

Основной стандартный раствор дигидрофосфата калия. 0,7165 г  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  предварительно высушенного в термостате в течение 2 час. при  $105^\circ\text{C}$  растворяют в мерной колбе объемом  $1\text{ дм}^3$ , добавляют  $2\text{ см}^3$  хлороформа и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Реактив 1 (кислый раствор молибдата аммония). 25,0 г соли  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$  перенести в мерную колбу объемом  $1\text{ дм}^3$ , растворить в  $600\text{ см}^3$  дистиллированной воды и осторожно при охлаждении добавить  $337\text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты. Охладить раствор до комнатной температуры и довести дистиллированной водой до метки. Раствор хранится в бутылки из темного стекла. Пользоваться реактивом можно через 48 час. после приготовления.

Реактив 2 (слабокислый раствор молибдата аммония). 10,0 г соли  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$  растворить в  $400\text{ см}^3$  дистиллированной воды и добавить  $7\text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив около трех месяцев при хранении в темной комнате. Пользоваться реактивом можно через 48 час. после приготовления.

Основной стандартный раствор хлорида олова (II). 0,39 г кристаллического не выветрившегося дигидрата хлорида олова (II) растворить в  $10\text{ см}^3$  13,6 % соляной кислоты. Суспензию тщательно перемешать, хранить в полиэтиленовой посуде, прибавив горошину металлического олова. Перед употреблением суспензию хорошо перемешать.

**Задание:** определить содержание орто- и полифосфатов в исследуемой воде.

### **Содержание работы**

Для построения калибровочного графика приготовить рабочий стандартный раствор 1 дигидрофосфата калия разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз.

Приготовить рабочий стандартный раствор 2 дигидрофосфата калия разбавлением рабочего стандартного раствора 1 в 5 раз.

Приготовить рабочий раствор хлорида олова (II) разбавлением основного стандартного раствора в 4 раза.

В мерные колбы объемом 50 см<sup>3</sup> внести пипеткой 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора 2 дигидрофосфата калия и довести объем до метки дистиллированной водой.

Перелить содержимое в конические колбы на 100 см<sup>3</sup>, добавить 1,0 см<sup>3</sup> реактива 1, перемешать. Через 5 мин внести 0,1 см<sup>3</sup> рабочего раствора SnCl<sub>2</sub>, перемешать.

Через 10–15 мин измерить оптическую плотность растворов при длине волны  $\lambda = 690\text{--}720$  нм в кювете с толщиной слоя  $l = 3$  см.

Для количественного определения ортофосфатов 50,0 см<sup>3</sup> исследуемой воды обрабатывать и фотометрировать аналогично построению градуировочного графика.

Для определения полифосфатов к 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды добавить 2 см<sup>3</sup> 37 % раствора серной кислоты и кипятить смесь 30 мин. Объем исследуемой воды поддерживать в пределах 60–90 см<sup>3</sup> добавлением дистиллированной воды. После охлаждения раствора перенести его в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, довести объем до метки дистиллированной водой, добавить 1 см<sup>3</sup> реактива 2, перемешать. Через 5 мин прилить

0,1 см<sup>3</sup> рабочего раствора SnCl<sub>2</sub> и снова перемешать. Через 10–15 мин измерить оптическую плотность.

### **Оформление результатов**

Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации фосфатов.

По графику определить содержание в исследуемом образце ортофосфатов, суммарное содержание ортофосфатов после кислотного гидролиза и содержание полифосфатов.

Написать уравнения химических реакций, протекающих в данной работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова роль фосфора как биогенного элемента?
2. Опишите биогеохимический круговорот фосфора.
3. Опишите основные источники поступления фосфора (природные и антропогенные) в водные объекты.
4. Опишите основные формы нахождения фосфора в природных водах, их особенности и условия существования.
5. Какова роль соединений фосфора в эвтрофикации озер?

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Массовая доля фосфора в морской воде составляет 0,066 %. Рассчитать молярную концентрацию фосфата в этой воде, считая, что весь фосфор присутствует в форме ортофосфат-аниона, а плотность морской воды составляет 1,025 г/см<sup>3</sup>.

2. Можно ли осадить фосфат-ионы при смешивании одинаковых объемов 0,01 М раствора фосфата натрия и 0,005 М раствора нитрата серебра. Произведение растворимости ПР (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 1,3×10<sup>-20</sup>.

3. Контрольный раствор приготовлен сливанием  $100,0 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора дигидрофосфата натрия и  $10,0 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора гидрофосфата натрия. Рассчитать рН полученного раствора ( $\text{рК}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ ).

4. Рассчитать растворимость фосфата кальция, если концентрация ортофосфатов в насыщенном растворе  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . Произведение растворимости ПР ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) =  $2,0 \times 10^{-29}$ .

5. Некарбонатная жесткость воды, обусловленная сульфатом кальция,  $\text{Ж} = 3,18 \text{ ммоль/дм}^3$ . Определить массу ортофосфата натрия, необходимую для полного умягчения  $1 \text{ м}^3$  этой воды.

6. На полное взаимодействие  $0,943 \text{ г}$  фосфористой кислоты потрачено  $1,291 \text{ г}$  КОН. Вычислите эквивалентную массу фосфористой кислоты и её основность. Объясните, почему основность данной кислоты не равна числу атомов водорода в молекуле. Напишите графическую формулу фосфористой кислоты и уравнение реакции ее взаимодействия со щёлочью.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература

1. Аксенов, В.И. Химия воды. Аналитическое обеспечение лабораторного практикума: учебное пособие для СПО / В.И. Аксенов, Л.И. Ушакова, И.И. Ничкова. – Электрон. текстовые данные. – Саратов, Екатеринбург: Профобразование, УрФУ, 2019. – 137 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/87898.html> (дата обращения: 25.08.2021).
2. Биненко, В.И. Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды: лабораторный практикум / В.И. Биненко, С.В. Петров. – Электрон. текстовые данные. – Санкт-Петербург: РГГУ, 2008. – 112 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/17979.html> (дата обращения: 25.08.2021).
3. Варганов, А.З. Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг: учебное пособие / А.З. Варганов, А.Д. Рубан, В.Л. Шкуратник. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Горная книга, 2009. – 647 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/6622.html> (дата обращения: 23.08.2021).
4. Джирард, Д.Е. Основы химии окружающей среды / Д.Е. Джирард. – Электрон. текстовые данные. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 640 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/17387.html> (дата обращения: 25.08.2021).

5. Мешалкин, А.В. Экологическое состояние гидросферы: учебное пособие для студентов-бакалавров / А.В. Мешалкин, Т.В Дмитриева, И.Г. Шемель. – Электрон. текстовые данные. – Саратов: Ай Пи Ар Букс, 2015. – 276 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/33872.html> (дата обращения: 25.07.2021).
6. Негода, Л.Л. Химия воды с основами микробиологии: учебное пособие / Л.Л. Негода, Т.С. Курмаева. – Электрон. текстовые данные. – Самара: СГТУ, ЭБС АСВ, 2020. – 182 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/105252.html> (дата обращения: 25.08.2021).
7. Старцева, Н.А. Химия воды. Ч.2: учебное пособие / Н.А. Старцева, О.А. Полунина. – Электрон. текстовые данные. – Новосибирск : НГАСУ (Сибстрин), ЭБС АСВ, 2019. – 97 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/107616.html> (дата обращения: 25.08.2021).

#### **Дополнительная литература**

8. Алексеенко, В.А. Металлы в окружающей среде. Оценка эколого-геохимических изменений: сборник задач / В.А. Алексеенко, А.В. Суворинов, Е.В. Власова. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Логос, 2014. – 216 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/51635.html> (дата обращения: 25.08.2021).
9. Исидоров, В.А. Экологическая химия: учебное пособие для вузов / В.А. Исидоров. – Электрон. текстовые данные. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2016. – 304 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/49802.html> (дата обращения: 25.08.2021).

10. Михалина, Е.С. Химия окружающей среды: химия живых организмов. Курс лекций / Е.С. Михалина, А.Л. Петелин. – Электрон. текстовые данные. – Москва: Издательский Дом МИСиС, 2011. – 64 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/56618.html> (дата обращения: 25.08.2021).
11. Стрелков, А.К. Охрана окружающей среды и экология гидросферы: учебник / А.К. Стрелков, С.Ю. Теплых. – Электрон. текстовые данные. – Самара: СГАСУ, ЭБС АСВ, 2013. – 488 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/20495.html> (дата обращения: 25.08.2021).
12. Шабанова, А.В. Методы контроля окружающей среды в примерах и задачах: учебное пособие / А.В. Шабанова. – Электрон. текстовые данные. – Самара: СГАСУ, ЭБС АСВ, 2009. – 209 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/20478.html> (дата обращения: 25.08.2021).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Анализ воды: методическое пособие / сост. Е.А. Борисова. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2013. – 30 с.
2. Блинникова, В.Д. Гидрохимия: учебно-методическое пособие / В.Д. Блинникова, Н.Л. Багнавец, А.Л. Кауфман. – Москва: РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2018. – 129 с.
3. Зубкова, О.А. Лабораторный практикум по химии воды: учебное пособие / О.А. Зубкова, Т.В. Лапова, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко. – Томск: ТГАСУ, 2015. – 100 с.
4. Крупнова, Т.Г. Химия окружающей среды: учебное пособие по лабораторным работам / Т.Г.Крупнова, А.М. Кострюкова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 58 с.
5. Общий анализ воды: методические указания к выполнению лабораторной работы для студентов III–IV курсов и магистрантов, обучающихся по направлениям 141100 «Энергетическое машиностроение», 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника» / сост. В.И. Николаева, К.В. Буваков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 28 с.
6. Руководство по химическому анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки / под ред. А.Г. Муравьева. – Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2018. – 360 с.
7. Химия воды: методические указания / составители Г.И. Копина, О.И. Кабргель. – Санкт-Петербург: С-ПбГАСУ, ЭБС АСВ, 2016. – 36 с.
8. Шачнева, Е.Ю. Водоподготовка и химия воды. Лабораторный практикум: учебное пособие / Е.Ю. Шачнева. – Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2014. – 161 с.
9. Шпейзер, Г.М. Гидрохимия: учебное пособие в 2 ч. Ч. 1 / Г.М. Шпейзер, Л.А. Минеева. – Иркутск: ИГУ, 2014. – 118 с.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

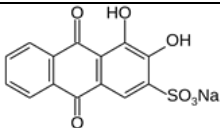
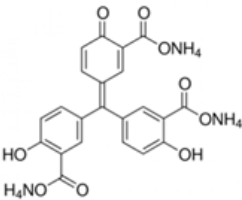
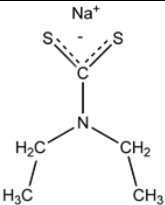
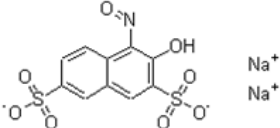
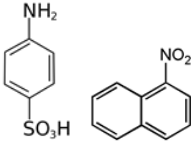
Таблица 1 – Способы консервации и хранения некоторых проб воды

Показатель	Материал контейнера	Объем контейнера, см <sup>3</sup> . Способ наполнения	Способ консервации	Срок хранения, сут
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Щелочность	Полимер, стекло	500 Наполняют до краёв	Охладить до 2–5 °С	1
Al: общий	Полимер	100	Профильтровать на месте и подкислить до pH <2	30
NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Полимер, стекло	500	1) Профильтровать на месте через мембранный фильтр (0,45мкм), заморозить. 2) Охладить до 2–5 °С.	30  1
БПК	Полимер, стекло	1000 Наполняют до краев	Охладить до 2–5 °С, хранить в темноте	1
ХПК	Полимер, стекло	100	Подкислить серной кислотой до pH <2	180
Хлор остаточный	Полимер, стекло	500	Охладить до 2–5 °С, транспортировать в темноте. Анализ произвести как можно скорее	0,003
Электропроводность	Полимер, стекло	100 Наполняют до краев	Охладить до 2–5 °С	30

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
Жесткость	Полимер, стекло	200	Не консервируют	2
Углеводороды, нефтепродук- ты, масла	Стекло	1000 Контейнер промыть растворителем для экстракции	Экстракция на месте. Охладить до 2–5 °С, хранить в темноте	30
Металлы	Полимер, боросиликат- ное стекло	500 Контейнер промыть кислотой	Подкислить азотной кислотой до pH<2	183
pH	Полимер, стекло	100	Охладить до 2–5 °С	0,25
Фенолы	Стекло	1000	Добавить сульфат меди, подкислить фосфорной кислотой до pH<4	20
Фосфор, общий	Полимер, стекло	200	Охладить до 2–5 °С  Подкислить серной кислотой до pH <2	1  180
S <sup>2-</sup>	Полимер	500	На месте добавить ацетат цинка в щелочной среде	7
Взвешенные вещества	Полимер	500	Охладить до 2–5 °С	1

Таблица 2 – Химические формулы используемых аналитических реагентов

Реагент	Другие названия	Химическая формула
1	2	3
Ализариновый красный	Ализарин С; натриевая соль 9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антраценсульфокислоты	
Алюминон	Аммониевая соль ауринтрикарбоновой кислоты	
N,N-диэтилдитиокарбамат натрия		
Нитрозо-R-соль	Динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты	
Реактив Грисса	Раствор сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина в разбавленной уксусной кислоте	
Реактив Несслера	Тетрайодомеркурат калия	$K_2[HgI_4]$

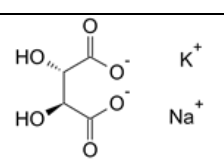
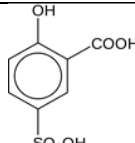
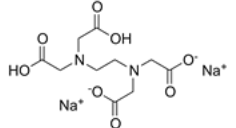
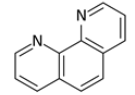
1	2	3
Сегнетова соль	Тартрат калия–натрия; натриево-калиевая соль винной кислоты	
Сульфосалициловая кислота	2-гидрокси- 5-сульфобензойная кислота	
Трилон Б	Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА); комплексон-III; хелатон III	
о-фенантролин	1,10-фенантролин	

Таблица 3 – Предельно-допустимые концентрации показателей и веществ для водных объектов различного назначения

Показатель	Воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	Воды рыбохозяйственного назначения
1	2	3
Аммиак и азот аммонийный (по N), мг/дм <sup>3</sup>	1,5	0,44
Азот нитратный (по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	45	40
Азот нитритный (по NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	3,3	0,08
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	0,04

Окончание таблицы 3

1	2	3
БПК <sub>5</sub> , мгО/дм <sup>3</sup>	2,0 – хозяйственно-питьевое; 4,0 – культурно-бытовое	2,0
БПКполн., мгО/дм <sup>3</sup>	3,0 – хозяйственно-питьевое; 6,0 – культурно-бытовое	3,0
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	не более 1,5	по сравнению с естественными условиями не более чем на: 0,25 – высшая и первая категория; 0,75 – вторая категория
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	1000	1000
Водородный показатель, ед. рН	6–9	соответствует фоновому значению
Железо (общее растворимое), мг/дм <sup>3</sup>	0,3	0,1
Кобальт, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,01
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	0,001
Окисляемость перманганатная, мгО/дм <sup>3</sup>	5	не нормируется
Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	не менее 4 в любой период года	не менее 6 – высшая и первая категория; не менее 4 в период ледостава и не менее 6 в летний период – вторая категория
Фосфаты (по Р), мг/дм <sup>3</sup>	1,15	0,05 – олиготрофные; 0,15 – мезотрофные; 0,2 – эвтрофные
ХПК	15	не нормируется
Цветность, <sup>0</sup> цветности	20	не должна приобретать посторонней окраски и сообщать ее мясу рыб

Таблица 4 – Погрешности измерений для различных типов мерной посуды

Тип посуды	Объем, см <sup>3</sup>	Погрешность, см <sup>3</sup>
Пипетки Мора или пипетки с одним делением	1 и 2	±0,006
	5	±0,01
	10	±0,02
	20 и 25	±0,03
	50	±0,05
	100	±0,08
Мерные колбы	5 и 10	±0,02
	25	±0,03
	50	±0,05
	100	±0,08
	250	±0,12
	500	±0,20
	1000	±0,30
Бюретки	10	±0,02
	25	±0,03
	50	±0,05
	100	±0,08

Таблица 5 – Значения водородного показателя буферных растворов при различных температурах

Т, °С	Значение рН буферных растворов		
	бифталатный	фосфатный	тетраборатный
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18

Таблица 6 – Классы качества вод в зависимости от содержания растворенного кислорода

Уровень загрязненности	Класс качества	Содержание растворенного кислорода, мг/дм <sup>3</sup>	
		лето	зима
Очень чистые	I	9	13–14
Чистые	II	8	11–12
Умеренно загрязненные	III	6–7	9–10
Загрязненные	IV	4–5	4–5
Грязные	V	2–3	1–4
Очень грязные	VI	0	0

Таблица 7 – Влияние температуры воды и солесодержания на растворимость кислорода

Температура, °С	0	10	20	30
Уменьшение растворимости кислорода (мг/дм <sup>3</sup> ) на каждые 1000 мг солей	0,08405	0,00217	0,04777	0,04085

Таблица 8 – Растворимость кислорода в воде при различных температурах

Т, °С	мг О/дм <sup>3</sup>	Т, °С	мг О/дм <sup>3</sup>	Т, °С	мг О/дм <sup>3</sup>	Т, °С	мг О/дм <sup>3</sup>
0	14,65	8	11,84	16	9,82	24	8,50
1	14,25	9	11,55	17	9,61	25	8,33
2	13,86	10	11,27	18	9,40	26	8,18
3	13,49	11	11,00	19	9,21	27	8,02
4	13,13	12	10,75	20	9,02	28	7,87
5	12,79	13	10,50	21	8,84	29	7,58
6	12,48	14	10,26	22	8,84	30	7,44
7	12,14	15	10,03	23	8,67		



Таблица 9 – Величины БПК<sub>5</sub> в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязненности (класс водоема)	БПК <sub>5</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>
Очень чистые	0,5–1
Чистые	1,1–1,9
Умеренно загрязненные	2,0–2,9
Загрязненные	3,0–3,9
Грязные	4,0–10,0
Очень грязные	>10,0

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ РЕГРЕССИИ

Точная зависимость концентрации определяемого ингредиента ( $x$ ) от оптической плотности ( $y$ ) выражается уравнением регрессии (1):

$$y = a + bx, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, вычисляемые по методу наименьших квадратов.

Метод наименьших квадратов имеет погрешность 1–5 % при доверительной вероятности 95 %. Первая и последняя точка отрезка на градуировочном графике составляет диапазон определения, регламентированный данной методикой.

Для расчёта  $b$  используют упрощённые выражения для сумм квадратов (формулы 2–4):

$$\sum U^2 = \sum(x - \bar{x})^2 = \sum x^2 - n\bar{x}^2 = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n; \quad (2)$$

$$\sum V^2 = \sum(y - \bar{y})^2 = \sum y^2 - n\bar{y}^2 = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \sum UV &= \sum(x - \bar{x})(y - \bar{y}) = \sum xy - n\bar{x}\bar{y} = \\ &= \sum xy - (\sum x \sum y) / n, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\sum U^2$  и  $\sum V^2$  – сумма квадратов значений  $x$  и  $y$ , соответственно;  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  – средние значения  $x$  и  $y$ ;

$n$  – количество значимых величин  $x$  и  $y$ , используемых для расчёта.

Используя формулу (5), вычисляем коэффициент  $b$ :

$$b = \sum UV / \sum U^2, \quad (5)$$

Используя коэффициент  $b$ , по формуле (6) вычисляем коэффициент  $a$ :

$$a = 1/n (\sum y - b\sum x). \quad (6)$$

Рассмотрим пример построения градуировочного графика. При определении оптической плотности растворов разной концентрации получены значения, представленные в таблице 10.

Таблица 10 – Экспериментальные значения оптической плотности растворов ( $y_n$ ) при концентрациях ( $x_n$ )

x, моль/дм <sup>3</sup>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08
y	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	y <sub>5</sub>	y <sub>6</sub>
	0,114	0,212	0,335	0,434	0,67	0,868

1) Рассчитываем суммы значений x, y и xy по уравнениям (7–9):

$$\sum x = x_1 + x_2 + \dots + x_6 = 0,24; \quad (7)$$

$$\sum y = y_1 + y_2 + \dots + y_6 = 2,633; \quad (8)$$

$$\sum xy = x_1y_1 + x_2y_2 + \dots + x_6y_6 = 0,14243. \quad (9)$$

2) Рассчитываем средние значения x и y по уравнениям (10–11):

$$\bar{x} = \sum x / n = 0,24 / 6 = 0,04; \quad (10)$$

$$\bar{y} = \sum y / n = 0,14243 / 6 = 0,023738. \quad (11)$$

3) Рассчитываем суммы  $\sum x^2$  и  $\sum y^2$  по уравнениям (12–13)

$$\sum x^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_6^2 = 0,0130; \quad (12)$$

$$\sum y^2 = y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_6^2 = 1,560845. \quad (13)$$

4) Подставляя полученные значения в уравнения (2–4), рассчитываем выражения для сумм квадратов:

$$\sum U^2 = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n = 0,0130 - (0,24)^2 / 6 = 0,0034;$$

$$\sum V^2 = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n = 1,560845 - (2,633)^2 / 6 = 0,4053968;$$

$$\sum UV = \sum xy - (\sum x \sum y) / n = 0,14243 - (0,24 \times 2,633) / 6 = 0,03711.$$

5) Подставляя полученные значения в уравнения (5–6), рассчитываем коэффициенты а и b:

$$b = \sum UV / \sum U^2 = 0,03711/0,0034 = 10,91471;$$

$$a = 1/n (\sum y - b\sum x) = 1/6 (2,633 - 10,91471 \times 0,24) = 0,00225.$$

Подставляя полученные коэффициенты в уравнение регрессии (1) получаем данное уравнение (14) для анализируемых результатов:

$$y = 0,00225 + 10,91471x. \quad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) значения  $x_n$  таблицы 9, рассчитываем уточнённые значения поглощения  $y_n$  для каждого стандартного раствора, составляя таблицу 11.

Таблица 11 – Истинные значения оптической плотности растворов ( $y_{ni}$ ) при концентрациях ( $x_n$ )

x, моль/дм <sup>3</sup>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08
y <sub>i</sub>	y <sub>1i</sub>	y <sub>2i</sub>	y <sub>3i</sub>	y <sub>4i</sub>	y <sub>5i</sub>	y <sub>6i</sub>
	0,111	0,221	0,330	0,439	0,657	0,875

Полученные значения таблицы 11 позволяют построить корректный калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации определяемого компонента в растворе.

**Учебное издание**

Андрей Александрович Сутягин  
Владимир Владимирович Меньшиков  
Сима Гершивна Левина

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (ХИМИЯ ВОДЫ)**

Учебное пособие

**ISBN 978-5-907409-84-2**

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ  
Протокол № 24 от 2021 г.

Редактор Е.М. Сапегина  
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ  
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69

---

Подписано в печать 9.11.2021 г.

Объем 3,27 уч.-изд. л. (6,74 усл.п.л.)

Тираж 100 экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84 1/16

Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии ЮУрГГПУ  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69