

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВПО «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АНАЛИЗ ВОДЫ И ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Лабораторный практикум
для студентов 4 -го курса химического факультета



Барнаул

Издательство Алтайского
государственного университета
2013

Автор-составитель:
доктор хим. наук, доцент ***С.В. Темерев***

Рецензент:
доктор хим. наук, профессор ***Б.И. Петров***

Лабораторный комплекс-практикум адресован студентам 4-го курса химического факультета, специализирующимся в области анализа объектов окружающей среды, и направлен на приобретение ими основ лабораторно-практических исследований природных поверхностных вод и водных экосистем. В перечень лабораторных работ включены аналитические методы определения интегральных показателей качества природных поверхностных вод, а также тяжелых металлов современными инструментальными методами. Студенты в этом практикуме изучают основы наиболее распространенных в России методов анализа природных объектов: инверсионной вольтамперометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии в пламенном и беспламенном вариантах атомизации.

Лабораторный практикум реализован на лабораторной базе кафедры аналитической химии химического факультета и включен в программу специального курса: «Анализ воды и водных экосистем».

Лабораторный практикум рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии АлтГУ протокол №18 от 8.06.12.

План УМД 2013 г., п. 56

Подписано в печать 20.12.2013. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 3,0. Тираж 50 экз. Заказ 429.

Типография Алтайского государственного университета:

656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66

Лабораторная работа № 1

Определение общих физико-химических показателей воды

Интегральные физико-химические показатели pH, Eh, χ , температура, мутность, сухой остаток, минерализация, соленость, цветность, прозрачность необходимо определять по возможности на месте отбора образцов. Современные полевые анализаторы позволяют измерять pH, Eh, χ , соленость по хлориду натрия непосредственно на месте отбора образцов воды. Мультиметры типа «Мультилайн» (Multyline P4) позволяют определять pH, Eh, χ , температуру с помощью соответствующих датчиков: мембранного стеклянного pH-электрода, комбинированного с хлорид серебряным электродом сравнения, погружного сенсора типа SenTix 41-3, платинового Eh-электрода, графитового χ -датчика, термосопротивления, комбинированного с pH-электродом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Характеристика метода. Электрохимический метод определения pH основан на измерении ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из исследуемой воды, стеклянного мембранного электрода и электрода сравнения, как правило – хлорид серебряного. Стандартное отклонение измерений pH достигается $\Delta \text{pH} = \pm 0,05$ и менее. Измерения полевыми вариантами приборов менее точны, но ценность натуральных измерений значимо отличается неравновесными условиями, например случай химического мониторинга поровых вод донных осадков, сформированных в восстановительных условиях выделения сероводорода.

Реактивы. Для градуировки pH-электрода используют минимум три буферных раствора, промышленно выпускаемых в качестве стандартных. Как правило, используют буферные системы с pH 4,01; 6,86; 9,18. Для очистки электродов и их промывки после каждого измерения применяют дистиллированную воду, свободную от оксида углерода (IV). Если электроды долго не работали или хранились в сухом виде, то стеклянные электроды выдерживают в 2 М хлороводородной кислоте 6–8 час. Для измерения pH маломинерализованных растворов: дождевой и снеговой воды, бидистиллята следует использовать новые комплекты электродов.

Приборы и оборудование. В качестве средства измерений может быть использован любой аттестованный pH-метр соответствующего класса pH-220, И-130, Анион 1004, Ионикс-302, АИ-1, АИ-2, pH-1004. Электроды измерительные ЭСЛ-43-07 (мембранный, стеклянный), вспомогательные ЭВЛ-10.1-3, хлорид серебряные. *Не рекомендуется применение каломельного электрода сражения из-за наличия металлической ртути!!!*

Международный стандарт рекомендует ежемесячно проверять электроды. После проведения серии измерений рекомендуется очищать электроды мягкой хлопчатобумажной тканью или обрабатывать на ультразвуковой установке.

Ход определения. Измерения кислотности (щелочности) и pH следует проводить на месте отбора проб воды. Если это невозможно, то пробы воды не менее 500 мл заполняют в бутылки из боросиликатного стекла до верха без воздушного зазора под пробкой. Хранить пробы до выполнения анализов

следует в темноте при температуре 2–4 °С. Измерения рН (рХ) проводят в течение 5–10 мин (время установления равновесного мембранного потенциала). После проведения серии измерений промывают электроды тремя объемами дистиллированной воды, затем анализируемой водой и только тогда определяют рН. При контроле рН суспензий (поровой воды донных осадков, водной вытяжки почв) необходимо осадить взвесь центрифугированием, а затем проводить измерения рН (рХ) прозрачной фракции. Измерения и контроль рН следует проводить при температуре 25 °С, как рекомендует стандарт ИСО 10523. При изменении температуры воды следует использовать ручную или автоматическую температурную компенсацию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА E_h

Характеристика метода. Для оценки окислительных (восстановительных) свойств водных объектов определяют E_h–Red/Ox–потенциал, который служит интегральной величиной окислительно-восстановительных равновесий. Так как E_h–Red/Ox–потенциал природных вод в большой степени зависит от газового состава поверхностных или подземных вод (O₂, H₂S, CH₄), его измерение необходимо производить непосредственно на месте отбора образцов воды. Чтобы исключить влияние кислорода воздуха следует использовать проточные ячейки. E_h–Red/Ox–потенциал связан с величиной рН. Если в растворе происходит обратимая окислительно-восстановительная реакция и устанавливается локальное равновесие между окисленными и восстановленными формами реагирующих компонентов, которые определяют Red/Ox–потенциал системы, величина E_h выражается уравнением Нернста: $E_h = E_0 + (0,059/n) \cdot \lg \{ [Ox] \cdot [H^+]^m / [Red] \}$. В этом уравнении все обозначения общеприняты. Более корректно вместо равновесных концентраций использовать активности окисленных и восстановленных форм элементов. Иногда состояние среды характеризуют при помощи условных единиц гН = –lg(давления молекулярного водорода в атмосферах). Такая зависимость выражается следующим уравнением: $E_h = 0,029 \text{ гН} - 0,059 \text{ рН}$. В зависимости от E_h среды индикаторный электрод заряжается положительно (окислительная среда) или отрицательно (восстановительная среда). При этом процессы электролиза ионов воды можно представить термодинамически с помощью диаграммы устойчивости воды типа Пурбе. В реальных условиях E_h индикаторного электрода зависит от процессов сорбции потенциалопределяющих Red/Ox форм, включая кислород и водород. Экспериментально E_h потенциал измеряют с помощью платиновых (металлическая или губчатая Pt) электродов относительно выбранного электрода сравнения и пересчитывают на водородную шкалу. В природной воде окислительно-восстановительный потенциал определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов и колеблется от –400 до +700 мВ. Кислород наиболее универсальный окислитель. Даже небольшие его количества заметно влияют на величину E_h. При увеличении содержания кислорода в воде величина E_h также растет и может достигать величин порядка +700 мВ.

Мешающие влияния. На величину потенциала влияют органические вещества, включая ПАВ, которые уменьшают активную поверхность губчатой или металлической платины. Заметное влияние могут оказывать растворенные газы, которые сорбируются на поверхность индикаторного электрода. При очень низких значениях потенциала ($E_h < -150$ мВ) возрастает время установления электродного потенциала и может составлять более получаса.

Реактивы. Стандартный раствор для проверки индикаторного электрода: калий гексацианоферрат(II) 0,003 М, ч.д.а. + калий гексацианоферрат(III) 0,003 М, ч.д.а. + калий хлористый 0,1 М, х.ч. (3,75 г KCl, 0,494 г $K_3Fe(CN)_6$ и 0,634 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ растворяют в мерной колбе на 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки). Раствор неустойчив, поэтому его применяют свежеприготовленным.

Растворы 1 М HCl и 1 М NaOH для очистки индикаторного электрода от соответствующих типов загрязнений.

Приборы. рН-метр – высокоомный милливольтметр с платиновыми индикаторными электродами и хлорид серебряным электродом (ХСЭ) сравнения. Проточная ячейка для измерения E_h . Термометр с ценой деления 0,5–1,0 °С.

Ход определения. Проточную ячейку наполняют стандартным раствором для проверки платиновых электродов и помещают в термостат с 25 °С. Через 15 мин записывают показания. Электроды, пригодные для работы, дают устойчивые показания, равные 233 ± 5 мВ относительно ХСЭ сравнения. Если показания отличаются от данной величины следует произвести очистку индикаторного электрода промыванием в растворах 1 М HCl и 1 М NaOH с последующей водной обработкой. Измерение E_h проводят аналогичным образом, контролируя температуру термометром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В поверхностных природных водах, содержащих преимущественно неорганические вещества, удельная электропроводность служит мерой их суммарной ионной концентрации. Минеральную часть воды составляют в основном ионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Ионы Fe(II), Fe(III), Mn(II), Al(III), NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ присутствуют в природных водах в микроколичествах и вносят меньший вклад в электропроводность. Это также относится к растворенным газам. Несмотря на высокую подвижность водородных и гидроксильных ионов, их вклад в суммарную электропроводность невелик и составляет небольшую величину 0,1–0,2% для вод с рН от 6,50 до 8,50. С увеличением концентрации солей в воде усиливаются взаимодействия между ионами. Скорости движения ионов при этом уменьшаются вследствие катафоретического и релаксационного эффектов. Электропроводность водных систем увеличивается с ростом температуры, так как при этом уменьшается их вязкость и увеличивается степень диссоциации.

Оценка общей минерализации воды по ее удельной электропроводности не однозначна. Основные трудности таких оценок связаны с неодинаковой электропроводностью различных солей, существенной молекулярной растворимостью природных минералов, широкими вариациями химического

состава поверхностных вод различных типов, вариабельностью минерального состава в широких пределах.

Большинство вод рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов на литр до нескольких сотен. Их электропроводность изменяется от 20 до 1000 мСм/м.

Минерализация подземных вод и соленых озер варьируется от 40–50 мг/л до 650 г/кг, морей – от 8 до 42 г/кг, океана – от 32 до 38 г/кг, атмосферных осадков – от 3 до 60 мг/л.

Удельная электропроводность атмосферных осадков изменяется от 1 до 12 мСм/м, а воды с минерализацией более 1 г/л имеют удельную электропроводность выше 1 См/м.

Характеристика метода. Для измерения электропроводности растворов используют переменный ток низкой частоты или постоянный ток. По типу измерительные устройства делят на мостиковые и компенсационные. Преимуществом метода переменного тока низкой частоты является высокая точность измерений. Достоинство постоянно-токового метода состоит в простоте измерений. Однако, постоянно-токовый метод менее распространен из-за поляризационных явлений на границе электрод/раствор. При частоте тока свыше 1000 Гц влияние поляризации незначимо. Измерительные электроды ячейки изготавливают из платиновой черни, симметрично располагая их так, чтобы постоянная ячейки приближалась к единице. В этом случае расстояние между электродами $l = 1$ см и площади электродов равны между собой и равны $S = 1 \text{ см}^2$. В общем случае $K = l/S$ называют геометрической постоянной электрохимической ячейки. Сопротивление раствора, как электрода второго рода, прямо пропорционально его удельному сопротивлению ρ [ом • см]: $R = K \cdot \rho$ [ом].

Как правило, пользуются величиной удельной электропроводности χ , которая обратно пропорциональна удельному сопротивлению раствора

$$\chi = 1/\rho \text{ [ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{]}.$$

Сименс на сантиметр [См/см] – единица измерения удельной электропроводности. Для выражения электропроводности природных вод удобнее использовать миллиСименсы на 1 м [мСм/м]. При измерении электропроводности дождевых и снеговых вод пользуются микроСименсами на 1 см [мкСм/см] или миллиСименсами на 1 м [мСм/м].

Геометрические константы K [см⁻¹] ячейки учитывают при вычислении величин удельной электропроводности по результатам измерений проводимости стандартных растворов. Для приготовления стандартных растворов в кондуктометрии используют растворы хлорида калия с концентрациями 0,01–0,10 М.

Мешающие влияния. Не всегда можно применять платинированные электроды, так как платиновая чернь может явиться катализатором побочных химических реакций или адсорбировать химические вещества, находящиеся в растворе. На результат измерения электропроводности может влиять сорбция жиров, смол, масел, поверхностно-активных веществ. После работы с такими загрязненными жидкостями следует тщательно промыть электролитическую ячейку и откалибровать кондуктометр.

Реактивы. *Вода.* Дважды дистиллированная или деионизованная с удельной электропроводностью χ_{25} не более 0,1 мСм/м.

Стандартные растворы *хлорида калия* с концентрациями:

0,001 моль/л ($\chi_{25} = 14,7$ мСм/м);

0,005 моль/л ($\chi_{25} = 72$ мСм/м);

0,01 моль/л ($\chi_{25} = 141$ мСм/м);

0,05 моль/л ($\chi_{25} = 670$ мСм/м);

0,1 моль/л ($\chi_{25} = 1290$ мСм/м).

Вода для приготовления растворов, особенно разбавленных должна быть очищена от диоксида углерода(IV) продувкой азотом или кипячением. Лучше использовать стандартные электролиты KCl, выпускаемые промышленностью.

Приборы. Измерительный поверенный *кондуктометр* соответствующего класса, оборудованный ячейкой проводимости проточного или погружного типа с двумя или более электродами. Кондуктометр должен воспроизводимо измерять проводимость рекомендуемой бидистиллированной воды. Electroды для измерений должны быть платиновыми или платинированными. *Термометр*, позволяющий определять температуру с точностью 0,1°C. *Термостат*, или водяная баня, поддерживающий температуру $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Ход определения. Настраивают кондуктометр в соответствии с инструкцией изготовителя. Иногда необходимо откалибровать кондуктометр на определенный диапазон измерений и проверить постоянную ячейки K, откалибровав датчик по стандартным растворам хлорида калия. Измерения исследуемых образцов необходимо проводить быстро, особенно для поровых вод, чтобы исключить влияние атмосферного воздуха. Если кондуктометр не имеет устройства температурной компенсации то измерения следует откорректировать по таблице 6.3, представленной на странице 93 в справочнике «Вода. Контроль... безопасности по международным стандартам» под ред. Г. С. Фомина. В лабораторном отчете следует привести ссылку на стандарт и точную идентификацию анализируемой воды.

Гравиметрическое определение СУХОГО ОСТАТКА

Сухой остаток служит интегральным показателем минерализации жидкой части образцов воды и выражается в мг на литр.

Характеристика метода. Методика основана на гравиметрическом измерении массы остатка определенном объема природной воды после выпаривания.

Мешающее влияние. На результаты определения влияют механические примеси, твердые и жидкие вещества, которые имеют температуру разложения больше 100°C .

Реактивы. Дистиллированная вода из стеклянного дистиллятора или вода с известной минерализацией.

Приборы. Водяная баня с температурой 100°C или ИК-лампа мощностью 250–500 Вт. Сушильный шкаф. Выпарные тонкостенные фарфоровые, лучше кварцевые чашки на 100 мл – 6 шт.

Ход определения. Ставят в сушильный шкаф выпарные нумерованные чашки и доводят их до постоянной массы. Помещают в 3 чашки воду с из-

вестной минерализацией, а в 3 другие – анализируемую воду по 100 мл. Затем выпаривают досуха на водяной бане жидкую часть воды, снова доводят их до постоянной массы. Записывают все массы. Увеличение масс выпарных чашек составляет сухой остаток. Вычисляют сухой остаток и минерализацию воды.

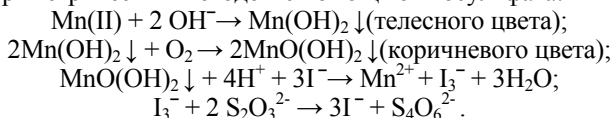
Лабораторная работа №2 **Определение растворенного кислорода методом Винклера** **и биохимического потребления кислорода**

Кислород – один из важнейших растворенных в природных поверхностных водах газов. Он одинаково значим как для химических веществ, принимающих участие в реакциях окисления, так и живых макро и микроорганизмов, потребляющих его в процессе жизнедеятельности. В первом случае растворенный в воде кислород обычно определяется на месте проведения экспедиционных исследований либо химическим методом йодометрического титрования, либо с помощью электрохимического сенсора.

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Характеристика метода. Метод применим для определения кислорода от 0,05 мг/л и выше до насыщения в неокрашенных и слабоокрашенных водах. При больших концентрациях порядка 20 мг/л (двойное насыщение) рекомендуется разбавление водой с известным содержанием кислорода или отбор меньших аликвот.

Метод основан на взаимодействии в щелочной среде растворенного кислорода со свежесажленным гидроксидом марганца (II), который образуется в объеме пробы из гидроксида калия (натрия) и соли двухвалентного марганца. Гидроксид марганца, обладая развитой поверхностью, количественно связывает растворенный в воде кислород, переходя в нерастворимое соединение марганца (IV). В присутствии избытка иодида калия в кислой среде выделяется эквивалентное кислороду количество йода, которое определяют титриметрическим методом с помощью тиосульфата:



Относительное стандартное отклонение при концентрациях в воде кислорода 7–10 мг/л составляет 0,003 ($n = 20$). Продолжительность единичного определения с учетом ее отстаивания пробы 40 мин. На серию из 6 проб затрачивается 1,5 часа.

Мешающие влияния. Определению растворенного кислорода могут мешать легкоокисляемые органические вещества, такие как танины, гуминовые кислоты и лигнины, неорганические вещества, нитриты в концентрации более 15 мг/л, сульфиды, тиомочевина. Влияние нитритов устраняют внесением нескольких капель 5%-ного раствора азиды натрия в пробу перед растворением гидроксидов в кислоте. Азид натрия может быть заменен 40%-ным раствором сульфаминовой кислоты. Влияние железа при концентрациях более 1 мг/л устраняют внесением в пробу перед растворением гидроксидов 1 мл 40%-ного раствора фторида калия или ортофосфорной кислоты (1,7 г/см³).

Для устранения влияния взвешенных и окрашенных веществ, способных поглощать или фиксировать йод, перед фиксированием кислорода добавляют 10 мл 10%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и 2 мл концентрированного раствора аммиака. После отстаивания осадка раствор переносят с помощью сифона в кислородную склянку и производят определение. В случае низкой прозрачности и высокой цветности исходной воды сразу же после отбора пробы к ней добавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (32 г сульфаминовой кислоты растворяют в 450 мл бидистиллата; 54 г хлорида ртути растворяют также при нагревании в 450 мл бидистиллата; оба раствора смешивают и разбавляют до 1 л дважды дистиллированной водой).

В присутствии восстановителей порядок выполнения анализа несколько изменяется. В кислородную склянку вначале добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1 : 4), затем 0,5 мл смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия (200 мл 25%-ного водного раствора сульфата натрия + 30 мл 3%-ного раствора гипохлорита натрия в темной склянке). Кислородную склянку закрывают пробкой, взбалтывают и помещают в темное место на 30 мин. После выдержки в темноте устраняют избыток $NaClO$ добавлением 1 мл $KCNS$ (2 г $KCNS$ растворяют в 200 мл 25%-ном растворе Na_2SO_4) с последующим взбалтыванием.

В любой из вышеописанных модификаций метода Винклера более правильно воспользоваться электрохимическим методом определения кислорода.

Реактивы. Раствор хлорида марганца $MnCl_2$; 210 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ марки ХЧ растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Раствор фильтруют и разбавляют до 500 мл дистиллированной водой. Вместо $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ можно взять $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в кол-ве 240 г или $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ – 200 г той же квалификации.

Щелочной раствор иодида калия. 15 г KI , ХЧ (или 13,6 NaI , ХЧ) растворяют в 20 мл дистиллированной воды 50 г $NaOH$, ХЧ (или 70 г KOH , ХЧ) растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор HCl , ХЧ (2 : 1). 340 мл концентрированной хлороводородной кислоты добавляют к 170 мл дистиллированной воды. Вместо хлороводородной кислоты можно воспользоваться серной кислотой. Для этого 100 мл концентрированной серной кислоты добавляют небольшими порциями к 400 мл дистиллированной воды.

Раствор крахмала 0,5%-ный раствор. 0,5 г растворимого крахмала (рисового, пшеничного, картофельного), марки ХЧ, растворяют в 100 мл холодной дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор крахмала готовят непосредственно перед работой.

Раствор двуххромовокислого калия, ХЧ, 0,02 М ($1/6K_2Cr_2O_7$). 0,9808 г точно взвешенного перекристаллизованного $K_2Cr_2O_7$ растворяют и разбавляют бидистиллатом до 1,0 л.

Раствор тиосульфата натрия, ХЧ, 0,02 М ($1/2Na_2S_2O_3$). 5 г $Na_2S_2O_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в

течение 1,5 час и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 10 мл амилового или изобутилового спирта (или 1–2 мл ксилола, или хлороформа). Раствор используют через 10 дней после приготовления. Хранят в склянке из темного стекла. В пробку бутылки вставляют хлоркальциевую трубку с натронной известью и сифон, соединенный с бюреткой. Определяют молярность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 35 мл дистиллированной воды, вносят 1 г сухого KI, непрерывно перемешивая, до появления слабо желтой окраски. Затем добавляют 50–100 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения окраски. Определение повторяют и при расхождении не более 0,05 мл принимают за результат определения среднее арифметическое. Вычисляют молярность раствора тиосульфата до пятого знака после запятой по формуле

$$M_1 = M_2 \cdot (V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}),$$

где $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – объем в мл аликвоты раствора бихромата калия; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем в мл раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование; M_1 – молярность раствора $1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; M_2 – молярность раствора $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Посуда. Кислородные склянки вместимостью 100–200 мл с хорошо притертыми пробками со скошенным нижним концом и калиброванным объемом – 6 шт.

Калибрование склянок: чисто вымытую и высушенную склянку взвешивают с точностью 0,01 г. Затем наполняют ее до краев дистиллированной водой, закрывают пробкой так, чтобы не осталось пузырьков воздуха, вытирают и снова взвешивают. Объем склянки рассчитывают по формуле $V = (M_1 - M_2) / d$, где M_1 – масса в г склянки с водой; M_2 – масса в г пустой склянки; d – плотность воды г/см^3 при температурах взвешивания 15, 20 и 25 °С равна соответственно 0,998; 0,997 и 0,996 г/см^3 соответственно.

Колбы конические: 250 мл – 6 шт.; 100 мл – 1 шт.

Бюретка, 25 мл – 1 шт.

Пипетки: 1 мл – 5 шт.; 10 мл – 1 шт.; 15 мл – 1 шт.; 50 мл – 1 шт.

Ход определения. Для определения растворенного кислорода пробу воды отбирают батометром, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20–25 см. Фиксирование кислорода производят сразу же после отбора пробы. Для этого кислородную склянку 2–3 раза ополаскивают, а затем наполняют анализируемой водой. Резиновая трубка при этом должна касаться дна склянки. После заполнения склянки до верха водой ее продолжают вливать до тех пор, пока не выльется около 100 мл воды, т.е. пока не будет вытеснена вся вода, соприкасающаяся с окружающим воздухом. Резиновую трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра. Склянка должна быть заполнена пробой воды до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

Параллельно отбирают склянку воды для анализа на биохимическое потребление кислорода (БПК₅) и оставляют в темном месте при 20 °С на 5 суток.

Затем в склянку с пробой вводят 1 мл раствора хлорида марганца и 1 мл щелочного раствора иодида калия. При этом необходимо пользоваться

отдельными пипетками. Пипетку погружают каждый раз до половины высоты склянки и по мере выливания раствора реагента ее поднимают. Затем быстро закрывают склянку той же пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха. После добавления реагентов склянку тщательно встряхивают и образовавшемуся осадку дают отстояться не менее 10 мин, но не более суток. Затем приливают 5 мл раствора HCl (2 : 1). Пипетку с кислотой погружают до осадка и медленно поднимают вверх. Вытеснение из склянки раствором кислоты прозрачной жидкости для анализа значения не имеет. Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Пипетку 50 мл предварительно ополаскивают полученным раствором, отбирают и переносят в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Раствор титруют 0,02 М раствором $1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Расчет. Содержание растворенного кислорода C_x в мгО/л находят по формуле

$$C_x = 8 \cdot M_1 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1000 \cdot V_{\text{скл.}} / 50(V_{\text{скл.}} - 2),$$

где $V_{\text{скл.}}$ – калиброванный объем кислородной склянки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Характеристика метода. Метод предпочтителен для сильно окрашенных и мутных вод, а также для вод, содержащих железо в концентрациях более 1 мг/л, йодсодержащие вещества, неорганические и органические восстановители. Электрохимические датчики (сенсоры) концентрации кислорода работают по принципу измерения тока восстановления кислорода, диффундирующего к индикаторному Ag, Au – электроду (катоде) через полупроницаемую мембрану. Измеряемый ток пропорционален концентрации кислорода в среде, контактирующей с мембраной кислородного сенсора. Процесс установления мембранного потенциала контролируется диффузией кислорода из внешнего объема к поверхности электрода и определяется парциальным давлением кислорода, а значит атмосферным давлением и температурой. В современных сенсорах анод, катод и термокомпенсатор конструктивно объединены.

Мешающие влияния. Покрывающая индикаторный электрод мембрана пропускает и другие неполярные газы, такие как хлор, азот, диоксид углерода, бром, йод и др., которые могут вызвать коррозию, отравление индикаторного электрода, изменить его активную поверхность.

Приборы и реактивы. *Измерительный прибор.* Основным активным элементом измерительного прибора (кислородомера, оксиметра, мультиметра типа «Мультилайн» Multyline P4) служит электрохимический сенсор гальванического (Pb/Ag) или полярографического (Ag/Au) типа CellOx 325. Если необходимо, то сенсор снабжается термочувствительным компенсирующим элементом, как правило, выполненным в виде металлической части корпуса датчика. Регистрирующий блок представляет собой высокоомный электромметр-потенциометр, последовательно измеряющий температуру раствора, % насыщения кислородом и его содержание (мгО/л), а также комби-

нацию с сенсорами Red/Ox -потенциала Eh (mV), pH и электропроводности χ ($\mu\text{S}/\text{sm}$).

Термометр с ценой деления 0,5 °С.

Барометр с ценой деления 10 Па.

Ход определения. Перед началом работы прибор необходимо откалибровать, заполнить кислородный датчик прилагаемым к нему электролитом: щелочным раствором KCl (Pb/Ag), ацетатным раствором KCl (Ag/Au). Для калибровки анализатора вместе с датчиком проводят измерение концентрации кислорода в растворах с различной его концентрацией и температурой. Нулевое показание прибора устанавливают по прилагаемому к прибору или свежеприготовленному раствору сульфита натрия. Калибровку прибора производят один раз в две недели. При отличии показаний прибора и табличных величин калибровку кислородомера производят методом Винклера.

Расчет. Концентрацию кислорода выражают либо в миллиграммах на литр, либо в процентах насыщения по формуле

$$\text{O}_2 \% = C_x \cdot 100 \cdot 760 / (C_o \cdot P),$$

где C_x – концентрация кислорода, найденная экспериментально, мг/л; C_o – концентрация при данной температуре и атмосферном давлении 1 атмосфера = 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа (табличные данные); P – атмосферное давление по показаниям барометра на момент анализа;

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

БПК – биохимическое потребление кислорода – это массовая концентрация растворенного кислорода, потребленного при определенных условиях на биологическое окисление содержащегося в воде органического и (или) неорганического вещества.

Характеристика метода. Метод заключается в нейтрализации исследуемой пробы воды, разведении ее переменным количеством воды, обогащенной растворенным кислородом (РК) и посевным материалом аэробных микроорганизмов, с применением или без применения мер подавления нитрификации. Затем пробу инкубируют в бутылки, заполненной до краев водой и закрытой пробкой, в темноте при постоянной температуре в течение определенного времени (5 суток). Определяют концентрации РК до и после инкубирования, пересчитывают разность концентраций РК к литру воды. Одновременно выполняется контрольное определение на стандартном растворе глюкозы и глутаминовой кислоты. Метод применим для вод любого происхождения, имеющих БПК₅ от 3 до 6000 мгО/л.

Мешающие влияния. На результат может оказывать влияние присутствие ядовитых для микроорганизмов токсикантов (бактерицидов, вредных металлов или свободного хлора), подавляющих биохимическое окисление. Присутствие в воде водорослей или нитрифицирующих микроорганизмов может искусственно завышать результат. При анализе следует использовать только дистиллированную или эквивалентную ей по чистоте воду. Вода не должна содержать меди более 10 мкг/л, свободную хлора, хлораминов, органических веществ, не иметь повышенную щелочность или кислотность. Определение БПК необходимо выполнять не позднее 24 час после отбора пробы при условии хранения воды в герметичном сосуде при температуре

1–4 °С. Если рН воды не находится в интервале от 6 до 8, то пробу необходимо нейтрализовать приготовленными заранее растворами HCl (NaOH) с концентрацией 0,5 моль/л. При необходимости следует нейтрализовать свободный или связанный хлор эквивалентным количеством 0,5 М раствора сульфита натрия. При этом следует избегать избытка сульфата натрия. Для подавления нитрификации к анализируемому объему воды, содержащей посевной материал, добавляют раствор (1 г/л) аллилтиомочевины из расчета 2 мл на литр воды. В качестве вещества для подавления нитрификации можно использовать 2-хлор-6-трихлорметилпиридин, фиксированный на твердом хлориде натрия, в количествах не более 0,5 мг/л. Необходимо помнить, что избыток денитрификатора может повлиять на результаты титрования по Винклеру. Инкубирование необходимо проводить таким образом, чтобы уменьшение концентрации кислорода происходило на 40–60%.

Реактивы и посуда. Колбы для инкубирования, узкогорлые, с притертыми пробками вместимостью 100–350 мл. Химическая посуда должна быть тщательно вымыта, свободна от токсичных или подавляющих живые организмы веществ.

Термостат, пригодный для поддержания температуры 20 ± 1 °С.

Дистиллированная вода из стеклянного дистиллятора.

Стандартный раствор глюкозы и глутаминовой кислоты должен содержать 150 ± 1 мг каждого вещества в литре раствора.

Ход определения. С помощью сифона заполняют серию инкубационных колб или кислородных склянок анализируемой водой и оставляют в термостате на 5 суток. Параллельно серию склянок заполняют дистиллированной водой с известным содержанием РК. Через 5 суток проводят определение РК любым описанным выше способом. Для проверки или контроля 20 мл стандартного раствора глюкозы-глутаминовой кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой. В таком растворе концентрация РК должна быть больше 180 мг/л, но меньше 230 мг/л.

Расчет. Биохимическое потребление кислорода через 5 суток БПК₅, выраженное в мг/л, задается уравнением:

$$\text{БПК}_5 = [(C_1 - C_2) - (V_t - V_e) \cdot (C_3 - C_4)/V_t] \cdot V_t/V_e,$$

где C_1 – концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л в одном из разведений в нулевой момент времени; C_2 – концентрация РК, мг/л в той же самой колбе, но через 5 суток; V_t – общий объем образца, взятого для исследования; V_e – объем исходного образца, мл, взятого для приготовления образца данного разведения; C_3 – концентрация РК в воде, мг/л, в образце для контрольного опыта в нулевой момент времени; C_4 – концентрация РК в воде, мг/л, в образце для «контрольного опыта» через 5 суток; кроме определения БПК₅ вычисляют статистическую погрешность результатов.

Лабораторная работа №3

Определение кальция и магния в воде атомно-абсорбционным методом

Характеристика метода. Сущность метода заключается в измерении с помощью атомно-абсорбционного спектрометра поглощающей способности кальция и магния в пробе воды.

Международный стандарт ISO 7980 закрепляет за способом определения жесткости воды метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Он применяется для анализа природных и питьевых вод, содержащих до 50 мг/л кальция и до 5 мг/л магния. Для анализа вод с более высоким содержанием кальция и магния следует брать меньший объем пробы воды и разбавлять ее дистиллятом. При использовании воздушно-ацетиленового пламени и фактора разбавления 1 : 10 оптимальная область определения 3–50 мг/л для кальция и 0,9–5 мг/л для магния.

Мешающее влияние соединений алюминия, кремния, сульфатов и фосфатов устраняется добавлением к анализируемой воде хлорида лантана или в варианте с закись азота–ацетиленовым пламенем хлорида цезия.

Реактивы и посуда. *Вода* дистиллированная из стеклянного дистиллятора. *Хлороводородная кислота* концентрированная, $\rho = 1,19$ и ее 0,1 моль/л раствор. Разбавляют 8 мл концентрированной кислоты до 1 л. Данный раствор применяют для контрольного определения.

Хлорид лантана (LaCl_3). Раствор, содержащий 20 г/л лантана. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 24 г оксида лантана (La_2O_3), чистого для спектроскопии. Медленно добавляют 50 мл концентрированной хлороводородной кислоты, перемешивают до полного растворения оксида и разбавляют водой до метки.

Хлорид цезия (CsCl). Раствор, содержащий 20 г/л цезия. Растворяют 25 г хлорида цезия в 1 л разбавленной 0,1 моль/л HCl .

Кальций, раствор с концентрацией 1000 мгCa/л. Высушивают порцию карбоната кальция при 180°C в течение 1 часа и охлаждают в эксикаторе. Взвешивают $2,50 \pm 0,01$ г сухого вещества и помещают в 100 мл воды, медленно добавляя минимальное (250 мл) количество хлороводородной кислоты, необходимое для растворения карбоната кальция. Кипятят раствор для удаления растворенного оксида углерода (IV) и охлаждают. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки разбавленной HCl . Раствор хранят в полиэтиленовом (пропиленовом) сосуде.

Магний, раствор с концентрацией 1000 мгMg/л. Высушивают порцию оксида магния при 180°C в течение 1 часа и охлаждают в эксикаторе. Взвешивают $1,66 \pm 0,01$ г сухого вещества и растворяют в разбавленной хлороводородной кислоте, необходимое для растворения карбоната кальция. Кипятят раствор для удаления растворенного оксида углерода (IV) и охлаждают. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1,0 л и разбавляют до метки разбавленной HCl . Раствор хранят в полиэтиленовом (пропиленовом) сосуде.

Кальций–магний. Используют стандартный раствор, содержащий 20 мг/л кальция и 2 мг/л магния. Для приготовления такого раствора пипеткой отбирают 20,0 мл раствора кальция и 2,0 мл раствора магния с концентрацией 1000 мг/л в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки раствором разбавленной HCl . *Перед выполнением работы посуду ополаскивают хлороводородной кислотой, разбавленной 1 : 1, затем водой.*

Мерные колбы, 100 мл – 8 шт.; 1000 мл – 3 шт. Пипетки, 10 мл – 4 шт.

Приборы. Атомно-абсорбционный спектрометр, оборудованный Са-, Mg- лампами полого катода в соответствии с инструкцией изготовителя пламенным атомизатором, использующим воздушно (закись азота) – ацетиленовое пламя. В таблице представлены оптимальные условия АА спектрометрии кальция и магния.

Длины волн и оптимальные концентрации кальция и магния

Пламя	Длина волны, нм	Кальций 422,7	Магний 285,2
Стехиометричная смесь воздух : ацетилен	Концентрация, мг/л	3–50	0,9–5

Ход определения. Готовят необходимое количество мерных колб вместимостью 100 мл. В каждую из них вносят 10 мл хлорида лантана, если используется воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 мл раствора хлорида цезия, если используется закись азота – ацетиленовое пламя. Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы, содержащие хлорид лантана (цезия), вводят 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 или 25,0 мл сложного кальций-магниевого стандарта. Разбавляют растворы во всех колбах до метки разбавленной хлороводородной кислотой. В качестве контрольного используют раствор, не содержащий сложный кальций-магниевого стандарта. В колбу с пробой вместо сложного кальций-магниевого стандарта вводят 10,0 мл анализируемой воды. Распыляют в пламя горелки контрольный и градуировочные растворы и регистрируют поглощение регистратором в оптимальном масштабе. В промежутках между замерами промывают распылитель разбавленной хлороводородной кислотой с концентрацией 0,1 моль/л. Результаты заносят в таблицу

Результаты АА спектрометрии градуировочных и анализируемых растворов

Объем Са-Mg стандарта, мл	0	2,5	5,0	10	15	20	25
Содержание Са, мг/л	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Содержание Mg, мг/л	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Содержание Са, мг/л	Неизвестное						
Содержание Mg, мг/л	Неизвестное						

Строят график на миллиметровой бумаге. Если график не линейный устраняют недостатки и повторяют градуировку.

Расчет. С помощью градуировочного графика определяют концентрации в мг/л кальция C_{Ca} и магния C_{Mg} . Рассчитывают соответствующие содержания в миллимолях через фактор разбавления f :

$$mM_{Ca} = C_{Ca} \cdot f (V_{\text{валиквоты}}/V_{\text{колбы}})/40,1;$$

$$mM_{Mg} = C_{Mg} \cdot f (V_{\text{валиквоты}}/V_{\text{колбы}})/24,8;$$

Результат следует выражать с точностью до 1 мг/л или 0,02 ммоль/л.

Лабораторная работа № 4

Определение бихроматной и перманганатной окисляемости воды

Окисляемость. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества (ОВ) весьма разнообразны по химическим свойствам, в том числе по устойчивости к воздействию разных окислителей, отли-

чающихся по своему потенциалу. Этот показатель имеет значительную степень условности и зависит от процедуры анализа. ОВ мигрируют в поверхностных водах как в растворенной форме, так и в связанной с взвешенными (суспендированными) в объеме воды веществами, например гумусовыми, которые окисляются перманганатом легче, чем органические продукты жизнедеятельности водных организмов. Величина перманганатной окисляемости (ПО) варьируется в пределах от долей миллиграмма до десятков миллиграммов на 1 л воды. ПО зависит от степени загрязненности водоема ОВ и соединениями биогенных элементов, аллохтонных веществ природного происхождения (торфяники, болота, черневая тайга). ПО незагрязненных поверхностных вод проявляет строгую физико-географическую зональность.

0–2 мгО/л.....очень малая ПО;

2–5 мгО/л.....малая ПО(горные районы);

5–10 мгО/л.....средняя ПО (леса, лесостепи, пустыни, тундры);

15–20 мгО/л.....повышенная ПО (северная и южная тайга).

Окисляемость поверхностных вод подвержена значительным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, поступлением аллохтонных органических веществ с поверхности водосбора в различные гидрологические периоды, с другой – гидробиологическими причинами биопродукции ОВ, превращениями в различных гидрохимических условиях. На временные изменения потока ОВ могут накладываться техногенные факторы.

Характеристика метода. Так как степень окисления органических веществ бихроматом в серной кислоте близка к 100%, то величина бихроматной окисляемости (БО) служит показателем суммарного содержания органического вещества (ОВ)

$$\Sigma \text{ОВ} = \text{Сорг.}/2 = \text{БО} \cdot 12/32.$$

Величина ПО тоже служит для оценки содержания легко окисляемой «органики». В среднем 1 мгО/л ПО приблизительно соответствует 1 мгС/л ОВ. Величина отношения ПО/БО обычно больше 0,4 для окрашенных гуминовыми веществами природных вод. Для интегральной оценки содержания ОВ в поверхностных водах можно использовать иодатную или цериевую окисляемость. Однако подобные оценки наличия ОВ необходимо сочетать с количественными данными определения индивидуальных ОВ и их групп.

Определение окисляемости следует производить в свежееотобранных пробах. Если это невозможно, пробы консервируют раствором серной кислоты (1 : 3) из расчета 1 мл на 1 л. Консервированные пробы хранят при температуре 3 – 5 °С в течение суток.

Определение бихроматной окисляемости воды

Химическое потребление кислорода (ХПК) – общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенным и взвешенным веществом при обработке пробы воды. Метод применим к большинству вод со значением ХПК выше 30 мгО/л. Если значение ХПК воды превышает 700 мг/л, пробу разбавляют. Метод заключается в нагревании с обратным холодильником испытуемой пробы воды в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора в течение определенного промежутка вре-

мени. Затем проводят титрование избытка бихромата калия солью Мора и рассчитывают ХПК по количеству восстановленного бихромата.

1 моль бихромата соответствует 1, 5 молям кислорода.

Необходимо соблюдать осторожность при работе с горячими растворами серной кислоты, сульфата серебра и ртути!!!

Мешающие влияния. Метод неприменим к морским водам с содержанием хлоридов выше 1000 мг/л, а также водам с низким уровнем ХПК менее 30. Этим методом не окисляются соединения пиридинового ряда, четвертичные азотные соединения. Летучие гидрофобные вещества могут при определении испаряться, не вступая в реакцию окисления. В условиях реакции окисляются некоторые неорганические соединения: ионы брома, йода, сульфиды, нитриты.

Приборы и реактивы. Колба круглодонная вместимостью 250 мл с притертым обратным холодильником. Стеклоанный дистиллятор. Электронагреватель (плитка) с сеткой. Стандартный набор для титриметрического анализа: пипетка, бюретка, колбы для титрования. Спектрофотометр типа КФК однолучевой любой модификации. Дистиллированная вода. Качество воды в значительной степени определяет точность результатов. Качество воды проверяется контрольными анализами без кипячения. Следует обратить внимание на потребление соли Мора. Разница более 0,5 мл указывает на низкое качество воды. Для определения значений ХПК ниже 100 мг/л разница не должна превышать 0,2 мл.

Серная кислота. ХЧ, концентрированная.

Сульфат серебра. ЧДА, 0,2 г на одну пробу.

Бихромат калия. Стандартный раствор, 0,040 моль/л $K_2Cr_2O_7$, содержащий соль ртути (II) для связывания хлорид-ионов. Растворяют 80 г сульфата ртути (II) в 800 мл воды. Осторожно добавляют 100 мл серной кислоты, $\rho = 1,84$. Дают раствору остыть и растворяют 11,768 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного при $105^\circ C$ в течение 2 час. Переливают раствор в мерную колбу и разбавляют до 1 л. Если ионы хлора не мешают, то можно обойтись без сульфата ртути (II). Можно его непосредственно добавлять к анализируемой порции воды из расчета 0,2 г сульфата ртути (II) на одну пробу.

Соль Мора. 0,12 моль/л $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Растворяют 47,0 г соли Мора в воде. Добавляют 20 мл серной кислоты ($\rho = 1,84$). Охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают непосредственно перед определением. Разбавляют 10,0 мл раствора бихромата калия 4 моль/л раствором серной кислоты приблизительно до 100 мл (к 500 мл воды по частям осторожно добавляют 220 мл концентрированной серной кислоты). Титруют раствор солью Мора, используя 2–3 капли ферроина или 5 капель N-фенилантрапиновой кислоты в качестве индикатора. Концентрацию соли Мора в моль/л вычисляют по формуле

$$C = 10,0 \cdot 0,040 \cdot 6 / V = 2,4 / V,$$

где V – объем раствора соли Мора в мл, израсходованный на титрование.

Бифталат калия. Стандартный раствор 2 ммоль/л бифталата калия $KHC_8H_4O_4$ (молярная масса 204,22 г/моль). Растворяют 404,44 мг гидрофта-

лата калия, высушенного при 105°C, в воде и разбавляют водой до 1 л. Раствор стабилен не менее недели при температуре 4 °С. Раствор соответствует ХПК 500 мгО/л.

Ферроин. Раствор индикатора готовят растворением 700 мг гептагидрата сульфата железа(II) (FeSO₄•7H₂O, ЧДА) или 1 г соли Мора в воде. Добавляют 1,50 г 1,10-фенантролинмоногидрата (C₁₂H₁₈N₂•H₂O) и разбавляют водой до 100 мл.

N-фенилантралиновая кислота. Раствор индикатора готовят растворением 250 мг реактива в 12 мл 0,1 М раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл. Растворы индикаторов стабильны в течение нескольких месяцев при хранении в темноте.

Ход определения. Переносят 10 мл пробы в реакционную колбу и добавляют 5,00±0,01 мл бихромата калия, и несколько гранул-кипелок и хорошо перемешивают. *Медленно и очень осторожно!!!*, по стенке сосуда, добавляют 15 мл раствора сульфата серебра в серной кислоте или (0,2 г сульфата серебра и 15 мл концентрированной серной кислоты). Сразу же присоединяют колбу к холодильнику. Нагревают реакционную смесь до кипения в течение 10 мин и кипятят еще 110 мин. Температура смеси должна быть 148±3°C. По истечении указанного времени колбу быстро охлаждают в холодной воде до 60°C, ополаскивают холодильник небольшим количеством воды и отсоединяют его. Реакционную смесь разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и охлаждают до комнатной температуры. Титруют избыток бихромата калия солью Мора, добавив 1–2 капли индикатора, при этом протекает реакция:



Параллельно с основным дважды выполняют контрольное определение по той же методике, заменив анализируемую пробу 10,0 мл дистиллированной воды.

Методику и чистоту реактивов проверяют, анализируя 10,0 мл стандартного раствора бифталата калия тем же способом, что и анализируемую порцию природной воды. Теоретическое потребление кислорода данного стандартного раствора составляет 500 мгО/л. Методика может считаться удовлетворительной, если титрование стандартного раствора бифталата калия обеспечивает получение не менее 96% этой величины.

Расчет. ХПК, выраженное в мгО/л, вычисляют по формуле:

$$\text{ХПК} = 8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2) / V_0,$$

где V₀ – объем анализируемой пробы до разбавления, мл; V₁ – объем соли Мора с концентрацией C, пошедший на титрование анализируемой пробы, мл; V₂ – объем соли Мора с концентрацией C, пошедший на титрование контрольной пробы, мл. Значение ХПК ниже 30 мгО/л следует представлять как «< 30 мгО/л».

Спектрофотометрическое определение: Неорганический и органический углерод, взаимодействуя с бихроматом, окисляется до оксида углерода(IV), который достаточно трудно определить количественно, то легче измерять количество прореагировавшего общего углерода по убыли концен-

трации бихромата ($\lambda = 350$ нм), либо по прибыли ионов хрома(+3) при $\lambda = 540$ нм, т.е. соответственно по изменению окраски кислого водного раствора при $\lambda = 620$ нм. Химический процесс окисления всех форм углерода описывается следующим уравнением:

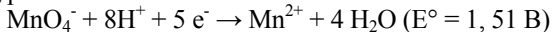


Построение градуировочного графика выполняют с использованием фотометрирования в кювете толщиной 1,0 см окисленных растворов бифталата калия с величиной ХПК 100, 250, 350, 500 мг/л относительно контрольного раствора при $\lambda = 620$ нм. Детали процедуры приготовления окисленных растворов соблюдаются как описано выше.

Определение перманганатной окисляемости воды. Перманганатный индекс воды – общая концентрация кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, потребляемому при обработке данным окислителем в данных условиях конкретной пробы воды. Он предназначен для интегральной оценки загрязненности питьевой и природной воды легко окисляемыми химическими веществами. Применим для питьевых и бытовых вод с концентрацией ионов хлорида менее 300 мг/л. Пробы с ПО более 10 мг/л перед анализом необходимо разбавить. Предел обнаружения 0,5 мг/л.

Сущность методики заключается в окислении химических веществ известным количеством перманганата калия в сернокислой среде в течение определенного промежутка времени (10 ± 2) мин.

Окисляющая способность сернокислотного раствора перманганата описывается уравнением:



и в пересчете на углерод (коэффициент 0,375) соответствует его органической форме.

Мешающие влияния. Ионные формы неорганических соединений с Red/Оx–потенциалом меньше 1,51 В. Железо (2+), хлориды, нитриты и сульфиды также взаимодействуют с перманганатом. Их необходимо определять отдельно и учитывать, вычитая из величины ПО (мг/л) установленные содержания этих ионов в воде в эквивалентных количествах потребления окислителя:

1 мг H_2S соответствует 0,47 мгО;

1 мг NO_2^- соответствует 0,35 мгО;

1 мг Fe^{2+} соответствует 0,14 мгО.

Приборы и реактивы. Перечень посуды соответствует определению ХПК.

Серная кислота, разбавленная. 1 объем концентрированной кислоты (ЧДА) добавляют к 2 объемам дистиллированной воды. К полученному раствору при температуре около 40°C добавляют 0,01 М раствор 1/5 $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски.

Щавелевая кислота. 0,1М основного раствора $1/2H_2C_2O_4$. Растворяют 6,3030 г двуводной щавелевой кислоты (ч.д.а.) в разбавленной (1:15) серной кислоте и доводят объем при 20°C до 1 л. Раствор сохраняют в темной бутылке, он устойчив около полугода.

Щавелевая кислота. 0,01 М основного раствора $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Разбавляют водой 100 мл 0,1 М основного раствора $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до 1 л разбавленной (1:15) серной кислотой.

Перманганат калия, основной 0,1М $1/5\text{KMnO}_4$ раствор. Растворяют 3,2 г перманганата калия в 1 л дистиллированной воды. Раствор сохраняют в темной бутылки, изредка перемешивая; его можно применять не раньше чем через 2–3 недели после приготовления.

Рабочий 0,01М/5 KMnO_4 раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л вносят 110 мл отстоявшегося основного раствора $1/5 \text{KMnO}_4$ и разбавляют до метки дистиллированной водой. После нескольких дней концентрацию раствора корректируют так, чтобы поправка к титру составляла 1,00. Для этого в колбу, в которой определяют окисляемость, помещают 100 мл дистиллированной воды, не содержащей органических веществ, прибавляют 10 мл 0,01 М раствора $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5 мл разбавленной серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и титруют раствором $1/5 \text{KMnO}_4$ до слабо-розовой окраски. В соответствии с результатом титрования, если поправка к точно 0,01 М раствору отличается от 1,00 более чем $\pm 0,05$, раствор корректируют поправку к 1,00. Корректировка должна выполняться раз в неделю.

Ход определения. В колбу помещают чистые кипелки и вносят 100 мл пробы, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты и 20 мл 0,01М раствора $1/5 \text{KMnO}_4$. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин. К горячему раствору прибавляют 20 мл 0,01М раствора $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Обесцвеченную смесь титруют горячей (лучше при 80–90 °С) 0,01 М раствором $1/5 \text{KMnO}_4$ до розового окрашивания. Температура смеси при титровании не должна быть ниже 80 °С. Израсходованное количество перманганата отсчитывают с точностью до 0,05 мл. Одновременно выполняют контрольный опыт с дистиллированной водой. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определение повторяют с разбавленной дистиллятом пробой анализируемой воды. Определение повторяют и тогда, когда перманганат расходуется более 60% добавленного количества, т.е. при расходе титранта более 12 мл. При титровании разбавленных проб не должно расходоваться титранта меньше 20% добавленного $1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ количества (менее 4 мл).

Для контрольной пробы используют 100 мл дистиллята и обрабатывают ее аналогично анализируемой пробе. Расход перманганата не должен превышать 0, 2 мл.

Расчет. ПО по Кубелю, выраженную в мгО/л, вычисляют по формуле:

$$\text{ПО} = K \cdot 8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2) / V_0,$$

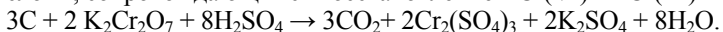
где V_0 – объем анализируемой пробы до разбавления, мл; V_1 – объем 0,01 М раствора $1/5 \text{KMnO}_4$, израсходованный на титрование анализируемой пробы воды, мл; V_2 – объем 0,01М раствора $1/5 \text{KMnO}_4$, израсходованный на титрование контрольной пробы дистиллята, мл; K – поправочный коэффициент к концентрации перманганата C . Когда поправка отличается от 1,00 менее, чем на $\pm 0,05$, то ее не учитывают. Значение ПО ниже 0,5 мгО/л следует представлять как «ПО < 0, 5 мгО/л».

Лабораторная работа №5
Определение мутности и органического углерода
мокрым озолением по И.В. Тюрину

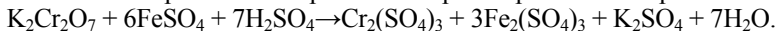
Определение мутности проводят визуально с помощью черно-белого шрифта (юстировочных меток) или белого диска с черной меткой, погружаемого в воду до тех пор, пока метка визуально различима. При этом определяют глубину погружения предмета в анализируемую воду. Инструментальными методами определения мутности служат турбидиметрические и фотометрические методы. Однако, в первом случае, требуются монохроматический свет и эталонное вещество, во втором – количественная шкала в единицах фотометрической мутности (платиновая шкала). Более простым способом определения количества твердого взвешенного вещества на практике служит фильтрование определенного объема анализируемой воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. При этом в соответствии с международным стандартом достигается практически полное извлечение твердой составляющей водного стока. Фильтр должен быть доведен до постоянной массы и быть инертным, так как кроме твердого взвешенного вещества (ВВ) необходимо определять массовую долю химических веществ, связанных с твердыми частицами природной воды, и вклад в общий химический сток его водорастворимых и взвешенных (суспандированных) форм.

Характеристика метода. Количество твердого ВВ определяется гравиметрически по увеличению массы фильтра с величиной пор 0,45 мкм после прохождения через него заданного объема анализируемой пробы.

Мокрое сжигание анализируемого ВВ по И.В. Тюрину используется в модификации известного в почвоведческих лабораториях мира метода определения органического углерода. Методика основана на окислении углерода органического вещества взвеси бихроматом калия в присутствии серной кислоты, сопровождающимся восстановлением Cr(VI) → Cr(III)



Избыток бихромата оттитровывается раствором соли Мора:



Можно также использовать спектрофотометрическую регистрацию при $\lambda = 620$ нм оптической плотности окисленного раствора.

Мешающие влияния. Определению мешают сорбированные на ВВ восстановители, особенно хлориды и железо (II). При содержаниях более 1% их необходимо вычитать из полученных общих концентраций органического углерода.

Приборы и реактивы. Колба плоскодонная вместимостью 250 мл с воронкой-холодильником. Стеклоанный дистиллятор. Электронагреватель (плитка) с сеткой. Стандартный набор для титриметрического анализа: пипетка, бюретка, колбы для титрования. Спектрофотометр типа КФК однолучевой любой модификации. Дистиллированная вода. Качество дистиллированной воды в значительной степени определяет точность результатов. Качество воды проверяется контрольными анализами без кипячения. Следует обратить внимание на потребление соли Мора.

Разница в объемах более 0,5 мл указывает на низкое качество дистиллированной воды. При значениях ХПК ниже 100 мг/л эта разница не должна превышать 0,2 мл.

Серная кислота. ХЧ, концентрированная.

Бихромат калия, стандартный раствор, 0,40 моль/л $K_2Cr_2O_7$, содержащий соль ртути (II) для отделения хлорид-ионов в устойчивый нейтральный комплекс. Растворителем служит разбавленная дистиллированной водой 1:1 серная кислота.

Соль Мора. 0,2 моль/л $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Растворяют 80 г соли Мора в воде. Добавляют 20 мл серной кислоты ($\rho = 1,84$). Охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают непосредственно перед определением. Разбавляют 10,0 мл раствора бихромата калия приблизительно до 100 мл 4 моль/л раствор серной кислоты (к 500 мл воды по частям осторожно добавляют 220 мл концентрированной серной кислоты). Титруют раствор солью Мора, используя 2–3 капли ферроина или 5 капель *N*-фенилантрапиловой кислоты в качестве индикатора.

Бифталат калия. Стандартный раствор 2 ммоль/л бифталата калия $KHC_8H_4O_4$ (молярная масса 204,22 г/моль). Растворяют 404,44 мг гидрофталата калия, высушенного при 105 °С, в воде и разбавляют водой до литра. Раствор стабилен не менее недели при температуре 4 °С. Раствор соответствует ХПК 500 мг/л.

Ферроин. Раствор индикатора готовят растворением 700 мг гептагидрата сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ЧДА) или 1 г соли Мора в воде. Добавляют 1,50 г 1,10-фенантролинмоногидрата ($C_{12}H_{18}N_2 \cdot H_2O$) и растворяют, разбавляют водой до 100 мл.

N-фенилантрапиловая кислота. Раствор индикатора готовят растворением 250 мг реактива в 12 мл 0,1 М раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл. Растворы индикаторов стабильны в течение нескольких месяцев при хранении в темноте.

Ход определения. Взвешивают на аналитических весах мембранный фильтр со взвесью. Переносят количественно ВВ в термостойкую колбу вместимостью 100 мл, смыв малым объемом воды. Освобожденный от ВВ мембранный фильтр, сушат до постоянной массы под ИК лампой и взвешивают на аналитических весах, доводят до постоянной массы. По разности масс определяют мутность в г/л. Воду осторожно выпаривают и аккуратно добавляют 10 мл окисляющей смеси и закрывают колбу воронкой-холодильником. Серию колб, включая контрольную, нагревают при температуре 145 ± 3 °С ровно 20 мин. Необходимо избегать перегрева более 156 °С из-за разложения бихромата калия, приводящего к завышенным результатам.

При взаимодействии органического вещества взвеси с окислителем оранжево-красная окраска растворов переходит в бурую или зеленовато-бурую. Если раствор зеленый, то отсутствует избыток бихромата. В этом случае определение повторяют, увеличив количество окислителя и уменьшив навеску взвеси.

После термообработки колбы быстро охлаждают водой и промывают небольшим объемом воды воронку и горло колбы. Добавляют 5–6 капель

индикатора. При этом раствор в колбе приобретает лилово-бурую окраску. Титруют 0,2 М раствором соли Мора до перехода окраски от одной капли в зеленую.

Следует обратить внимание на одинаковые контрольные определения без нагрева и с нагревом. Если имеет место отличие результатов контрольных определений, то имеет место разложение бихромата при нагревании.

Расчет. Содержание углерода вычисляют по формуле:

$$\%C = (V_{\text{контр.}} - V_{\text{раб}}) \cdot M \cdot 0,003 \cdot 100/g,$$

где $V_{\text{контр.}}$ – объем раствора соли Мора, израсходованный на контрольное определение в мл; $V_{\text{раб}}$ – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование образца после сжигания, мл; M – молярность соли Мора; g – навеска взвеси, г.

Фотометрическое окончание методики проводят аналогично методике для ХПК.

Лабораторная работа №6

Определение тяжелых металлов: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в природной воде методом инверсионной вольтамперометрии

Характеристика метода. Метод ИВ в данной модификации представляет собой двухстадийную электрохимическую технологию количественного анализа природных вод: 1) концентрирование ТМ из сравнительно большого объема на поверхности ртутно-пленочного катода с Ag подложкой (ртутно-пленочный электрод или РПЭ); 2) анодное растворение накопленного в пленке концентрата с линейной разверткой потенциала и дифференциальной регистрацией тока и потенциала анодных пиков. Потенциалы анодных пиков в фоновом электролите 0,1 М растворе HCl составляют $-0,91$ В для Zn^{2+} ; для Cd^{2+} – $(-0,64)$ В; для Pb^{2+} – $(-0,44)$ В; для Cu^{2+} – $(-0,16)$ В. При использовании в качестве полярографического фона других общепринятых электролитов: хлорида натрия (калия), сульфата аммония, гидроксида калия (натрия) указанные величины анодных потенциалов отличаются на $\pm 0,01$ В. Применяемая методика достаточно универсальна для различных объектов окружающей среды, прошла метрологическую аттестацию в ГК СЭН и утверждена для пищевых продуктов и напитков в виде ГОСТ Р. Данная методика обеспечивает следующий диапазон определяемых концентраций: 0,6–1000 мкг/л по Zn^{2+} и Cd^{2+} , а также 0,2 – 1000 мкг/л по Pb^{2+} и Cu^{2+} в природных поверхностных водах.

Мешающие влияния. Наиболее существенное влияние на воспроизводимость аналитического сигнала оказывает растворенное органическое вещество природных вод, поэтому для его разрушения используется предварительное жесткое УФ -облучение воды в течение 15 минут. Непосредственно перед проведением анализов испытывают полярографический раствор фона 0,1 М HCl на чистоту и отсутствие кислорода. Проверку полноты удаления кислорода и чистоты фона ведут таким образом. Проводят электролиз 1–3 мин при потенциале $-1,2$ В при включенной мешалке. Выключают перемешивание и производят развертку потенциала со скоростью 30–50 мВ/сек от $-1,0$ В до потенциала растворения ртути при чувствительности прибора

1 мкА/мм. Уменьшение остаточного тока свидетельствует об удалении кислорода. Отсутствие анодных пиков при $-0,91$; $-0,64$; $-0,44$; $-0,16$ В подтверждает отсутствие заметных количеств Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

Приборы. Аналитическим прибором служит любой вольтамперометрический прибор типа ПУ-1, ПУ-2, потенциостат ПИ-50-1.1 с двумя программаторами ПР-8, либо автоматизированные комплексы Вольта, АВА, ИВА, СТА, ТА, Экогест и другие приборы аналитического класса. Компьютерные комплексы СТА и ТА (Томский политехн. ун-т) в различных модификациях снабжены ртутными лампами для УФО жидких проб либо комплектуются моноблочными приставками УФО. Полярографы и потенциостаты не имеют в комплекте УФО. Поэтому для разложения проб используется УФО с вентилятором и ртутной лампой типа ДРТ-230(250), с энергией квантов 400–600 кДж/моль при длинах волн 200–300 нм. *При работе с жестким УФ излучением следует опасаться ожогов кожи и слизистой оболочки глаз. Поэтому загрузку (извлечение) проб воды в блок УФО следует проводить при выключенной ртутной лампе и в вытяжном шкафу!!!*

Реактивы. Бидистиллированная вода. Раствор пероксида водорода с массовой долей около 30% для разложения ОВ в загрязненных водах. ГСО меди, свинца, кадмия, цинка. Фоновый электролит 1 М HCl (ХЧ). Азотная кислота ХЧ. Микродозатор 10 – 100 мкл. Пипетка 10 мл на выливание для фонового электролита. Пипетка для бидистиллата 10 мл на выливание. Стаканчики из кварца чистые, прокаленные в муфельной печи при температуре (500–600 °С) в течение 10 мин или термостойкого стекла, тщательно промытые в азотной кислоте и пропаренные.

Стаканчики должны быть проверены на чистоту по металлам. Причем каждый стаканчик при использовании метода добавок должен соответствовать добавляемому металлу и быть подписан. Хранят полярографические стаканчики в отдельном эксикаторе (контейнере).

Ход определения. Перед началом работы знакомятся с работой на полярографе, тщательно изучают принцип работы анализатора и рассказывают преподавателю методику выполнения работы. Вместе с преподавателем проверяют работоспособность измерительного прибора. Если необходимо проводят калибровку регистрации по току с помощью внешнего (внутреннего) имитатора электрохимической ячейки как описано в инструкции к прибору, либо по эталонному сопротивлению $500 \text{ кОм} \pm 5\%$. Чувствительность по току (обычно ось ординат) рассчитывают по формуле

$$I = L_y \cdot M_y \cdot D/25 \text{ [мкА]},$$

где L_y – отклонение пера самописца, см; M_y – масштаб по координате Y , мВ/см; D – выбранный диапазон тока.

Готовят в мерных колбах вместимостью 50 мл четыре стандартных раствора добавок ТМ разбавлением концентрированных растворов ГСО меди (10 мг/л), свинца (10 мг/л), кадмия (1 мг/л), цинка (100 мг/л). Концентрации растворов добавок рассчитывают по формуле

$$C_{ad} = C_{st} \cdot V_{ad} / (V_0 + V_{ad}),$$

где C_{st} – концентрация стандартного раствора, мкг/мл; C_{ad} – рассчитанная концентрация добавки с учетом разбавления, мкг/мл; V_0 – первоначальный

объем анализируемого раствора без добавки, мл; V_{ad} – объем добавки (микродозатора), мл; Если $(V_0 / V_{ad}) > 100$, то изменением общего объема раствора можно пренебречь.

При расчете количества добавляемого металла необходимо подобрать C_{st} и V_{ad} так, чтобы высоты пика анодного тока I_{sum} анализируемого раствора с добавкой увеличивалась примерно в 2 раза по сравнению с высотой пика анодного тока I_x анализируемого раствора. Вольтамперограммы получают следующим образом. Проверяют чистоту полярографического фона в отработанных уже условиях (чувствительность ПУ 20 нА/мм, $M_y = 100$ мВ/см, $M_x = 100$ мВ/см, $E_{el} = -1, 4$ В, $t_{el} = 1 \dots 2$ мин, перемешивание, ток аргона, $W = 20 \dots 50$ мВ/с, диапазон развертки от $-1,1$ В до потенциала растворения ртути). Если регистрируются аналитические сигналы, то меняют фоновый раствор и включают программу очистки РПЭ (100 с, ступенчатая программа: импульсы амплитудой ± 50 мВ с длительностью 1 с). После проверки чистоты электрода и фона помещают в полярографическую ячейку 10 мл аналита, 1 мл 1 М раствора HCl и полярографируют 2–3 раза, проводя каждый раз очистку электрода. Параллельно обрабатывают раствор аналита УФО в течение 15–20 мин и полярографируют. Вводят необходимый объем добавок растворов ионов металлов и получают вольтамперограммы необработанного УФО и облученного раствора. Каждый раз измерения повторяют 2–3 раза.

Расчет. Концентрации ионов ТМ в воде вычисляют по формуле

$$C_x = C_{ad} \cdot I_x / I_{ad} = C_{ad} \cdot I_x / (I_{sum} - I_x) = C_{ad} \cdot h_x / (h_{sum} - h_x),$$

где h – высоты соответствующих анодных пиков в мм.

Результаты влияния УФО на аналитический сигнал отражают в выводе УИР. Вместо высот можно использовать площади соответствующих пиков. В резульативной части работы проводят статистический анализ данных.

Лабораторная работа № 7

Определение железа и марганца в природной воде атомно-абсорбционным методом с предварительным концентрированием

Характеристика метода. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) обладает рядом преимуществ перед многими другими методами анализа вод: селективен, позволяет достигать достаточно низких пределов обнаружения, особенно в варианте с электротермической атомизацией, прост в пробоподготовке, универсален методически. ААС основана на измерении поглощения резонансной линии свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца. Содержание элемента в пробе пропорционально его концентрации в поглощающем слое атомного пара. Такое резонансное (абсорбционное) поглощение падающего света тем больше, чем больше количество атомного пара, а значит концентрации определяемого элемента в анализируемой воде. При оптимальных параметрах зависимость оптической плотности поглощения линейно зависит от концентрации элемента в растворе и соблюдается закон поглощения Бугера-Ламберта-Бера. Упрощенно схему аналитического процесса можно представить в виде следующих этапов:

1. Создают поглощающий слой атомного пара путем введения аэрозоля пробы в пламя или испаряя пробу в графитовом атомизаторе.

2. Через поглощающий слой атомного пара пропускают световой пучок определенной частоты от какого-либо источника света (лампы с полым катодом, безэлектродной лампы).

3. Световой поток, прошедший через поглощающий слой, разлагают в спектр и выделяют участок, соответствующий линии поглощения элемента, т.е. измеряют поглощение аналитической линии.

4. После получения градуировочной зависимости аналоговым, цифровым, графическим, расчетным способом находят концентрацию определяемого элемента.

Мешающие влияния. Предпочтительнее использовать при атомизации данных элементов обедненное пламя (lean Flame). В таких условиях интерференционное влияние других элементов минимально.

Приборы и реактивы. Атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС 1N. Лампы с полым катодом для определения Fe (аналитическая линия с $\lambda = 248,3$ нм) и Mn (аналитическая линия с $\lambda = 279,5$ нм). Воздушно-ацетиленовое пламя. Мерные колбы 25 мл – 10 шт. Кварцевые выпарные чашки объемом 100 мл – 3 шт. Пипетка для кислоты вместимостью 5 мл. Микродозатор с регулировкой объема до 50 мкл. ГСО Fe (III), ГСО Mn(IV). Дистиллированная вода. Азотная кислота ($1,41 \text{ г/см}^3$) ОСЧ.

Ход определения. Если вода только отобрана из водоема, то ее точно отмеренный объем фильтруют через мембранный фильтр диаметром пор 0,45 мкм и анализируют отдельно фильтрат и взвешенное вещество. Фильтрат подкисляют азотной кислотой из расчета 4 мл на 1 л воды (рН не более 2). Часть фильтрата, 2 порции по 100 мл, переносят в 2 чистых термостойких стакана, осторожно выпаривают досуха, остальной объем используют для анализа на содержание других металлов. В концентраты добавляют по 1 мл азотной кислоты, затем аккуратно добавляют по стенке стакана 4 мл дистиллированной воды и охлаждают. Параллельно готовят контрольные пробы с теми же реактивами, но дистиллированной водой вместо анализируемой. Пока идет процесс выпаривания, готовят стандартные растворы железа и марганца в пределах оптимальных интервалов концентраций металлов.

В таблице представлены аналитические условия проведения атомно-абсорбционных испытаний образцов воды на общее содержание железа и марганца.

Условия определения железа и марганца методом ААС

Элемент	Пламя	λ , нм	Спектр. ширина щели, нм	Ток лампы, мА	Оптим. содерж., мкг/мл	Предел обнаруж., мкг/мл
Fe	Ацет.-взд., окислит.	248,3	0,2	5	2,5–10	0,005
		372,0	0,2	-	-	-
		386,0	0,2	-	-	-
		392,0	0,2	-	-	-
Fe	стехиом.	248,3	-	-	-	0,02
Fe	стехиом.	248,32	-	-	2–20	0,01–0,03
Mn	Ацет.-взд., окислит.	279,5	0,2	5	1,0–4,0	0,003
		403,1	0,2	-	15–60	-
Mn	стехиом.	279,48	-	-	1–10	0,002–0,01

Если для выполнения аналитической процедуры используется атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией в графитовой кювете, то стадия концентрирования не нужна и содержание металлов определяют напрямую, т.е. готовят «контрольный» раствор из дистиллята и кислоты, а также 10 мл фильтрата. После подготовки проб настраивают прибор в соответствии с инструкцией изготовителя. Регистрируют сигнал поглощения стандартных растворов железа и марганца, строят градуировочные графики и по ним находят общее содержание металлов в природной воде в мкг/л. Определяют среднее из двух определений и доверительный интервал.

МОКРОЕ ОЗОЛЕНИЕ. Мембранный фильтр с взвешенным веществом сушат под ИК- лампой 10 мин для определения мутности. Затем взвешивают фильтр с ВВ на аналитических весах. Аккуратно переносят фильтр с ВВ в термостойкую колбу объемом 100 мл и смывают ВВ из промывалки струей воды и из пипетки разбавленной 0,1 М азотной кислотой (добавляя около 5 мл) и снова водой из промывалки. Чистые фильтры снова сушат под ИК-лампой до постоянной массы, периодически взвешивая фильтр на аналитических весах. По разности масс вычисляют количество ВВ в граммах (мутность) в 1 л исследуемой воды. Воду выпаривают аккуратно без кипения образца и выполняют кислотную минерализацию, добавляя по каплям 2 мл азотной, 1 мл серной и 1 мл хлороводородной кислоты. Параллельно готовят «контрольный» кислотный минерализат. Закрывают колбу воронкой и нагревают на плитке в вытяжном шкафу до прекращения выделения оксидов азота. Затем добавляют очень аккуратно по каплям 5 мл дистиллята, раствор охлаждают и оставляют его до следующего занятия в эксикаторе. Объем минерализата доводят до анализируемого в мерной посуде (пикнометре, мерной колбе) на следующем занятии, подписывают колбы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ВЗВЕШЕННЫХ ФОРМ» ТМ (Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ. Подготовленные мокрым озолением пробы ТМ, десорбированных с ВВ, анализируют атомно-абсорбционной спектрометрией в пламенном варианте атомизации согласно таблице. Выводят на режим ААС, настраивая и юстируя каждую лампу на максимум пропускания в области аналитических линий элементов в соответствии с инструкциями изготовителя. Готовят соответствующие серии градуировочных растворов. При анализе неизвестных концентраций необходимо, чтобы величины сигналов поглощения соответствовали интервалу выривования градуировочных растворов элементов, приготовленных из ГСО. Если это условие не выполняется, то анализируемые образцы разбавляют до оптимальных концентраций ТМ, либо выполняют анализ методом стандартных добавок. Исходные рабочие растворы ТМ должны иметь концентрацию не менее 100 мг/л. При разбавлении необходимо пользоваться бидистиллированной водой и добавлять незагрязненную концентрированную азотную кислоту из расчета 1 мл на 100 мл воды. При приготовлении разбавленных растворов следует параллельно готовить и анализировать контрольные растворы кислоты с последующим вычетом контрольных величин абсорбционного поглощения.

Условия определения ТМ методом ААС

Элемент	Пламя	λ , нм	Сп. ширина щели, нм	Ток лампы, мА	Оптим. содерж., мкг/мл	Предел обнаруж., мкг/мл
Cd	Ацет.-взд., окислит.	228, 8	0,5	3	0,5–2,0	
		228, 80	0,2	-	0,5–5	0,001–0,01
Cu	Ацет.-взд., окислит.	324, 7	0,2	3	2–8	
		327,4	0,2	3	6–24	
		324,75	-	-	2–20	0,002–0,01
Pb	Ацет.-взд., окислит.	217,0	1,0	6	5–20	0,02
		383,3	0,2	6	10–40	
		261,4	0,3	6	200–800	
		283,31	-	-	4–40	0,02–0,07
Zn	Ацет.-взд., окислит.	213,9	0,2	5	0,4–1,6	0,02
		213,86	0,5	5	0,2–3	0,002–0,02

Расчет. Методом градуировочного графика рассчитывают концентрации растворимых форм металлов в мкг/л. При расчете количеств ТМ, связанных с частицами взвешенного вещества, необходимо учесть мутность М в г/л и рассчитать массовую долю (specific concentration) металла $C_s = C_x \cdot V_s / M$ [мкг/г], где $C_x \cdot V_s$ – концентрация ТМ, отнесенная к общему объему отфильтрованной воды.

Лабораторная работа №8

Определение мышьяка в природном объекте (воде, почве, донном осадке) методом вольтамперометрии с предварительным сорбционным концентрированием в форме гидрида на графитовом электроактивном электроде

Характеристика метода В растворенной форме мышьяк встречается в трех- и пятивалентном состояниях, главным образом в виде анионов. Его концентрация может достигать нескольких мг/л. Основные формы мышьяка: арсенит – As (III), арсенат – As (V), мышьяковистые кислоты – H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAAsO_3^{2-}$, мышьяковые кислоты – H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAAsO_4^{2-}$ (в зависимости от pH), метил- и диметил-формы. Таким образом, в природе мышьяк встречается в 4 степенях окисления: As (V), As (III), As (0) и As (-III). В морских водах в среднем содержится 3 мкг/л, в подземных водах он присутствует в основном в виде As (V) и As (III), при этом их концентрация может меняться от 0,2 до 4000 мкг/л. Также в небольших количествах содержатся метил- и диметил-формы соединений мышьяка. В поверхностные воды мышьяк поступает из минеральных источников, районов мышьяковистого оруднения, связанных с осадочными песчано-глинистыми отложениями. Некоторое количество мышьяка поступает в природные воды из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов.

Ртутный электрод вследствие высокого перенапряжения разряда ионов водорода используют в области высоких отрицательных потенциалов. В области же анодных потенциалов применение ртутного электрода ограничено потенциалом окисления металлической ртути. Мышьяк сначала концентри-

руют в пленке металлической ртути с последующей катодной разверткой потенциала и регистрацией катодного тока восстановления мышьяка. В качестве твердых электродов используют прежде всего **электроды из благородных металлов или различных сортов графита**. Индикаторные электроды из платины и графита отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, тем, что их поверхность перед регистрацией вольтамперограммы не возобновляется. На этих электродах разряд ионов водорода протекает значительно легче, поэтому область поляризации ограничена значительно более низкими отрицательными потенциалами.

Таким образом, твердые электроды используются в основном для измерений в области положительных потенциалов, при которых ртуть уже окисляется. Поверхностные свойства Pt, Au прежде всего рассматривают в отношении образования на поверхности электродов оксидов, осложняющих электроосаждение (растворение) пленок металлов или их малорастворимых соединений. Метод основан на химическом восстановлении всех форм мышьяка атомарным водородом в кислом растворе до гидрида AsH_3 . Образующийся арсин растворяется в водном растворе хлороводородной кислоты. Затем арсин концентрируют на ГЭ в при 0,0 В. Аналитический сигнал регистрируют в виде пика предельного анодного диффузионного тока (рис. 2, 3) на дифференциально-импульсной вольтамперограмме в диапазоне потенциалов $-0,3 \dots -0,1$ В относительно хлорид серебряного электрода сравнения. Минимальные определяемые концентрации мышьяка данным методом составляют 0,5–1,0 мкг/л. В случае низких содержаний мышьяка аналитические сигналы можно увеличить микродобавками хлорида золота (III) в модельные растворы и аналитические образцы природных объектов. Количества вводимого золота должны быть сравнимы с предполагаемыми содержаниями мышьяка. Метод применим к гидридообразующим элементам (Sb, Bi, Ge, Se, Te, Sn), а интервалы определяемых концентраций элементов определяются гидрофильностью их гидридов.

Градуировочные растворы, содержащие 100,0 мг/дм³ определяемого элемента, готовят из ГСО с аттестованными концентрациями 1,0 мг/см³ или 10,0 мг/см³ в соответствии с инструкцией по применению ГСО. В качестве основных градуировочных растворов допускается использовать ГСО состава растворов ионов элементов с аттестованной концентрацией элемента 0,1 мг/см³. Перед началом работы графитовый электрод (ГЭ) необходимо подготовить. Для этого ГЭ следует отполировать фильтровальной бумагой, затем промыть горячей кипяченой дистиллированной водой.

Приборы. Аналитическим прибором служит любой вольтамперометрический прибор типа ПУ-1, ПУ-2, потенциостат ПИ-50-1.1 либо автоматизированные комплексы Вольта, АВА, ИВА, СТА, ТА и другие приборы аналитического класса. Спектрально чистый ГЭ. Регистрацию вольтамперограмм выполняют в дифференциально-импульсном с амплитудой 25 мВ и продолжительностью импульса 20 мс при скорости анодной развертки потенциала 100–120 мВ/с. Время предварительного сорбционного концентрирования при 0,0 В 60–90 с. Амплитуда развертки потенциала от $-0,6$ В до $+0,2$ В (рис. 1–3).

Ток, мкА

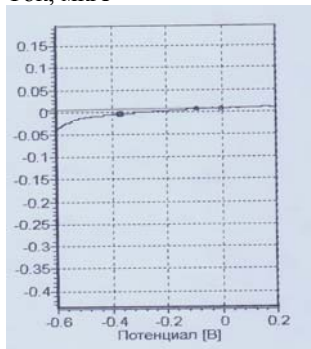


Рис. 1. Регистрация полярографического фона (0,1 М НСl)

Ток, мкА

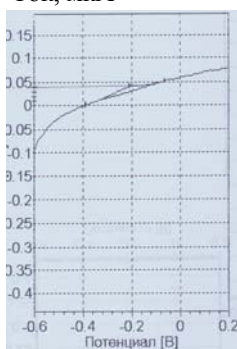


Рис. 2. Вольтамперограмма исследуемого раствора без добавки

Ток, мкА

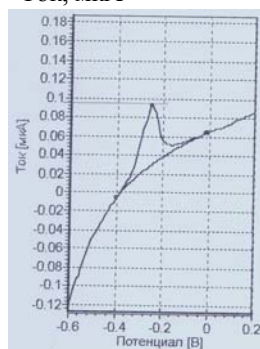
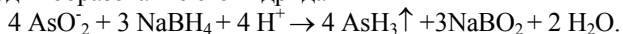


Рис. 3. Вольтамперограмма исследуемого раствора с добавкой

Реактивы. Дистиллированная вода. Раствор As^{3+} (приготовлен из ГСО) с концентрацией 100 мкг/мл, фоновый электролит – 0,1 М НСl, щелочной раствор борогидрида натрия (3%-ный раствор NaBH_4 в 1%-ном растворе NaOH), микродозатор объемом 200 мкл, пипетки на выливание объемом 10,00 и 1,00 мл.

Проверку чистоты полярографического фона выполняют в контрольный опыт. К 9,00 мл 0,1 М НСl и 1,00 мл дистиллированной воды добавляют 0,20 мл раствора тетрагидробората натрия. В случае трехвалентного мышьяка происходит образование его гидроида



Подготовка аналитического образца. Природную воду предварительно фильтруют через мембранный фильтр, а затем отдельно анализируют на наличие мышьяка фильтрат и взвесь, собранную на фильтр. Воду подкисляют до $\text{pH} < 2$ и анализируют. ВВ обрабатывают смесью концентрированных кислот (азотной + серной + хлороводородной) и получают кислотный минерализат, как описано выше в лабораторной работе №6 (мокрое озоление). В случае исследования донного осадка (ДО) также готовят кислотный минерализат ДО. Следует обратить внимание на правильность взятия навески твердого природного материала (ВВ, ДО, П) и расчет величин воздушно-сухой навески по величине влажности анализируемого объекта. В представленном ниже примере рассмотрен анализ кислотного минерализата почвы, отобранной с поверхности на берегу оз. Большое Яровое (степной Алтай).

Методика. 1,00 мл исследуемого кислотного минерализата помещают в реакционную пробирку с герметичной пробкой, добавляют 9,00 мл 0,1 М НСl и 0,2 мл раствора тетрагидробората натрия. Пробирку плотно закрывают и тщательно встряхивают и оставляют в покое на 10–15 мин для удаления избытка атомарного водорода. Готовят к работе ГЭ. В первую очередь шлифуют рабочую поверхность чистой фильтровальной бумагой. На поверхности бумаги остается черный след по траектории движения электрода.

После шлифования поверхность ГЭ промывают в кипящей бидистиллированной воде.

Активированную таким образом поверхность графита погружают в 5 мл раствор фона и добавляют 0,2 мл щелочного раствора борогидрида натрия для восстановительной обработки рабочего ГЭ. После восстановительной обработки атомарным водородом рабочий ГЭ снова промывают в кипящей бидистиллированной воде.

Обработка результатов. Рассчитаем 1) концентрацию добавки:

$$C_{\text{доб}} = \frac{100 \text{ мкг/л} \times 1,00 \text{ мл}}{10,00 \text{ мл} + 1,00 \text{ мл}} = 9,09 \text{ мкг/л.}$$

2) концентрацию пробы:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{доб}} \times I_{\text{пр}} / I_{\text{доб}} = 9,09 \text{ мкг/л} \times 0,03 \text{ мкА} / 0,056 \text{ мкА} = 4,87 \text{ мкг/л.}$$

С учетом разбавления:

$$C_{\text{пр}} = 4,87 \text{ мкг/л} \times 10 = 48,7 \text{ мкг/л}; C_{\text{пр}} = 0,0487 \text{ мкг/мл.}$$

Для анализа взята навеска почвы массой 0,4998 г. с влажностью 13%.

Рассчитаем воздушно-сухую навеску почвы:

$$m_{\text{поч}} = 0,87 \times 0,4998 \text{ г} = 0,4348 \text{ г.}$$

Анализируемый минерализат представлял собой продукт «мокрого» озонирования навески почвы смесью концентрированных кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl).

Рассчитали содержание мышьяка в исследуемой почве (в пересчете на воздушно-сухую навеску):

$$m_{(\text{As})} = C_{\text{пр}} \times V_{\text{общ}} / m_{\text{поч}}; m_{(\text{As})} = 0,0487 \text{ мкг/мл} \times 10,00 \text{ мл} / 0,4348 \text{ г} = 1,1 \text{ мкг/г.}$$

Определенное вольтамперометрически содержание мышьяка сравнили с результатом анализа аликвоты того же минерализата почвы независимым методом (гидридный атомно-абсорбционный метод реализован с помощью АА 7000, Шимадзу). Содержание мышьяка согласно методу ААС:

$$m_{(\text{As})} = 0,0342 \text{ мкг/мл} \times 10,00 \text{ мл} / 0,4348 \text{ г} = 0,8 \text{ мкг/г}$$

Вывод. Методом инверсионной вольтамперометрии определено содержание мышьяка в минерализате почвы. В пересчете на воздушно-сухую навеску: $m(\text{As}) = 1,1 \text{ мкг/г}$. Студенты формулируют заключение о состоянии анализируемого компонента экосистемы по мышьяку.

Лабораторная работа №9

Измерение массовой концентрации общих и летучих фенолов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды, воды поверхностных и подземных источников водопользования

Характеристика метода. Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутадионатом, реэкстракции их водным раствором гидроксида натрия и измерении массовой концентрации на анализаторе «Флюорат-02» по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

Физико-химические и токсикологические свойства фенолов. Фенолы являются производными ароматических углеводородов, в которых один

или несколько атомов водорода в ядре замещены на гидроксильные группы. Все фенолы обладают кислотными свойствами, в водных растворах едких щелочей образуют соли – феноляты, которые легко гидролизуются водой и разлагаются кислотами (даже угольной), выделяя свободные фенолы. На воздухе фенолы постепенно окисляются, приобретая розовую, красную или темную окраску. Токсическое действие фенолов: одноатомные фенолы – сильные нервные яды, вызывающие общее отравление организма, при попадании на кожу действуют прижигающее. Высшие члены ряда (например, тимол) в производственных условиях мало опасны. Многоатомные фенолы могут быть причиной кожных заболеваний, при длительном поступлении в организм способны угнетать ферменты, в первую очередь окислительного процесса, иногда действуют как разобщители дыхания и фосфорилирования. Продукты окисления фенолов менее токсичны. Фенолы относятся к веществам 4-го класса опасности. ПДК фенола в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и питьевой воде питьевой воде 0,001 мг/дм³.

Цель работы. Изучить теоретические основы флуориметрических методов анализа, этапы проведения экстракции как метода извлечения веществ из раствора. Освоить устройство (привести оптическую схему прибора) и принцип действия анализатора жидкости «Флюорат-02». Провести измерения массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в выданных для анализа пробах воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Реактивы: вода дистиллированная ГОСТ 6709; бутиловый эфир уксусной кислоты ГОСТ 22300; (бутилацетат), х.ч.; 5 М раствор HCl, х.ч. ГОСТ 3118; натрия гидроксид, х.ч. ГОСТ 4328.

Стандартный раствор фенола с концентрацией 1 мг/л готовят следующим образом: растворяют 1,00 г фенола в свежеперегнанной и охлажденной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют до метки этой же водой. Этот стандартный раствор можно использовать в течение 30 дней с момента приготовления.

Оборудование: анализатор жидкости «Флюорат-02» с комплектом светофильтров. Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50, 100, 500 мл. Колбы конические вместимостью 100 мл (2 шт.) Мерные колбы вместимостью 100 мл (2 шт.) Цилиндры мерные вместимостью 50 мл (2 шт.) Воронки делительные вместимостью 150 мл (2 шт.) Бумага индикаторная универсальная.

Приготовление градуировочных растворов. Для построения градуировочного графика пипеткой отбирают соответственно: 1,25; 2,50; 5,00; 12,50 мл стандартного раствора фенола с концентрацией 1 мг/л в мерные колбы вместимостью 25,00 мл. Доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Все приготовленные растворы обрабатывают как описано ниже.

В делительную воронку вместимостью 150 мл помещают 10 мл градуировочного раствор начиная с наименьшей концентрации, добавляют

10 мл бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 мл раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 50 мл и добавляют по каплям раствор хлороводородной кислоты, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3–6. Одновременно готовят аналогичным фоновый раствор, используя для этого вместо раствора фенола 10 мл дистиллированной воды.

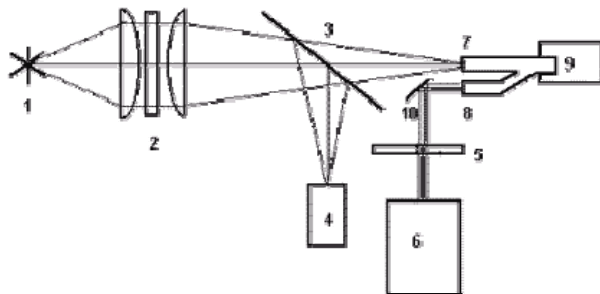
Градуировка анализатора и контроль стабильности градуировочной характеристики. Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции фонового раствора (раствор 1) и приготовленных растворов фенола, включая исходный стандартный раствор с концентрацией 1 мг/л.

Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» производят при помощи раствора 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») – при помощи градуировочных растворов. Параметр «С» задается равным 1,000. Допускается вводить известное значение множителя с «А» клавиатуры прибора.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» входят в меню «Градуировка», устанавливают $C_0 = 0$ и $C_1 = 0,05; 0,1; 0,2; 0,50; 1,00$. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору 1, а «J1» – по растворам фенола. При этом значения параметров «С2» – «С6» и «J2» – «J6» должны быть равны нулю.

Градуировка признается стабильной, если различие между измеренным и заданным значением концентрации фенола в модельных растворах не превосходит 10% в диапазоне 0,2–1,0 мг/л и 20% при меньших концентрациях. При несоответствии полученных результатов указанным нормативам процесс градуировки повторяют.

Выполнение измерений. Для выполнения анализа отбирают аликвотную порцию воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения концентрации согласно рекомендациям таблицы.



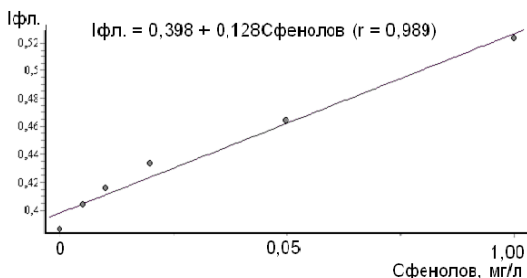
Оптическая схема спектрофлуориметрического анализатора «Флюорат-02-Панорама»: 1 – ксеноновая лампа – источник света канала возбуждения; 2 – объектив со светофильтрами; 3 – светоделительная пластина; 4 – фотоприемник опорного канала; 5 – светофильтр канала регистрации; 6 – фотоприемник канала регистрации; 7–9 – оптический кабель (световод); 10 – зеркало канала регистрации

Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента и степень концентрирования (N) в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов

Диапазон измеряемых концентраций, мг/л	Объем, мл			К
	пробы	экстрагента	реэкстрагента	
0,0005–0,01	250	25	5	50
0,01–0,1	100	10	10	10
0,1–1,0	10	10	10	1

Экстракция фенолов из воды. В делительную воронку вместимостью 150 мл помещают 100 мл анализируемой пробы воды, затем приливают бутадиен (см. табл.). Содержимое воронки перемешивают в течение 30 с путем ее переворачивания. После отстаивания и разделения фаз нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 мл реэкстрагента – раствора гидроксида натрия (объем выбирают по табл.) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 50 мл и добавляют по каплям 5M раствор хлороводородной кислоты. Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3 – 6. Обработанная таким образом проба готова к проведению измерений массовой концентрации фенолов.

Измерение массовой концентрации фенолов. Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое. Полученные значения записывают в журнал, строят градуировочный график.



Градуировочный график для определения фенолов в диапазоне концентраций 0,01–1,00 мг/л

Обработка результатов измерений. Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{\text{изм.}} - C_{\text{контр.}}) * Q / K,$$

где X – концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/л; $C_{\text{изм.}}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы, мг/л; $C_{\text{контр.}}$ – измеренная концентрация фенолов в растворе, полученном из контрольной пробы, мг/л; K – степень концентрирования (табл.); Q – разбавление пробы; если пробу не разбавляют, то Q = 1. Если контрольную пробу не готовят, то полагают $C_{\text{контр.}} = 0$.

Формулируют вывод о качестве анализируемой воды.

Лабораторная работа №10

Определение ртути в природных объектах методом «холодного» пара

Характеристика метода. Метод «холодного» пара (МХП) введен в аналитическую практику в 1964 г. одесской школой химиков-аналитиков. МХП ААС эффективно используется в настоящее время позволяет определять 0,05–5,0 мкг/л в 1 л.

В природных водах содержание ртути варьирует от 0,03 до 1,0 мкг/л.

Предварительное концентрирование на золотом сорбенте различного исполнения за счет амальгамации, либо экстракционное извлечение форм ртути в малый объем позволяют снизить пределы обнаружения токсиканта на 1–2 порядка. В качестве восстановителей ионных форм ртути в МХП наибольшее распространение получили хлорид олова (II) в виде кислого и NaBH_4 в виде щелочного раствора реагента. Популярность метода атомной абсорбции привела к большому числу публикаций по определению ртути в природных водах, стоках, почвах и донных отложениях. Ошибки метода связаны с неселективной абсорбцией паров воды, ацетона, бензола, сероводорода и других веществ. Присутствие избыточных количеств меди, серебра, селена, теллура, палладия, платины, тиосульфатов, бромидов, иодидов также подавляет реакцию восстановления окисленных форм ртути до ее паров $\text{Hg}(0)$. В настоящее время развиваются проточный и проточно-инжекционный варианты метода. Предел обнаружения ПИВ МХП 0,5 нг/л. Проточный вариант МХП требует меньшего количества реактивов и существенно сокращает длительность проведения анализа. Перспективным является комбинирование методов газовой и жидкостной хроматографии и атомной абсорбции при определении органических производных ртути в водах и других объектах.

Пределы обнаружения Hg

Метод (сокращение)	Пределы
Молекулярная фотометрия (МА)	0,01–0,1 мкг/г
Беспламенная ААС(ETA AAS)	1 нг/г
То же холодный пар (CV AAS)	0,01–1,0 нг/г
То же с флуоресценцией (CV AFS)	0,001–0,01 нг/г
ААС с ИСП (ICP-MS)	0,01 нг/мл
АЭС с ИСП (ICP-AES)	2 нг/мл
Физические методы	
Рентгенофлуоресценция (RFA)	5 нг/г – 1 мкг/г
Нейтронноактивационный (NAA)	1- 10 нг/г
Гибридные	
Газовая хроматография с ДЭЗ (GC ECD)	0,01–0,05 нг/г
То же с атомной-эмиссией (GC AED)	≈ 0,05 нг/г
То же с масс-селекцией (GC MSD)	0,1 нг/г
То же с атомизацией холодного пара (GC CV AAS/AFA)	0,01–0,05 нг/г
ВЭЖХ с УФ детектором (HPLC UVD)	1 нг/мл
То же с ААС ХП (HPLC CV AAS)	0,5 нг/мл
То же с АФС (HPLC CV AFS)	0,08 нг/мл
То же с амперометрией(HPLC AMD)	0,1–1 нг/мл
Инверсионная вольтамперометрия (VSA)	0,1–50 мкг/г

Цель работы. Изучить теоретические основы МХП ААС, приемы подготовки образцов, в том числе с концентрированием ртути из водных растворов и природных объектов, принцип действия анализатора и оптическую схему прибора. Выполнить измерения сигнала абсорбционного поглощения, обработать результаты анализа модельных растворов методом градуировочного графика в координатах «высота пика поглощения–концентрация» и «площадь пика поглощения–концентрация». Сравнить градуировочные графики.

Написать уравнения соответствующих реакций. Рассчитать содержания ртути в образцах природных объектов, полученных у преподавателя.

Выполнение работы. В качестве фонового электролита применяют хлороводородную кислоту с концентрацией 1,5%, согласно оптимальной методике гидридного метода. В качестве реактора в приставке используют склянку Полежаева (рис. 1, справа), газоотводная трубка которой силиконовым шлангом присоединялась к кварцевой кювете 5.

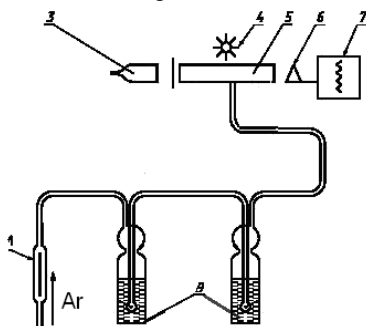


Рис. 1. Схема прибора для определения ртути: 1 – ротаметр с регулируемой подачей инертного газа (0,5...1,0 л/мин); 3 – спектральная лампа с полым катодом Hg ($\lambda=253,7$ нм); 4 – электронагревательное устройство (140°C); 5 – Т образная измерительная кювета из кварца; 6 – ФЭУ спектрофотометра ААС 1N; 7 – однокоординатный регистратор; 8 – реакционные склянки Полежаева: левая – 1 мл раствора восстановителя (3% NaBH₄ + 1% NaOH), правая – 10 мл фонового раствора 0,1 М HCl (реактор с анализируемым образцом)

Метрологические характеристики методики ААС определения микроэлементов. Для ртути – МХП

Элемент	Длина волны, нм	$t_{\text{атом.}}$, °C	Уравнение регрессии, $y = a + bC_{\text{Me}}$, [мкг/л]	Область линейности, мкг/л
As	193,7	900	$h[\text{см}] = 2,02 + 0,29C_{\text{As}}$	0,04–20
Se	196,1	780	$S[\text{мм}^2] = 18 + 36C_{\text{Se}}$	0,5–25
Hg	253,7	140	$S[\text{мм}^2] = 64 + 333C_{\text{Hg}}$	0,05–10

Входная трубка подачи аргона (рис. 1) соединяется с баллоном аргона, регулируемого одноходовым краном и контролируется ротаметром 1. В левую склянку Полежаева вносят 1 мл раствора восстановителя, а в правую – 9 мл фонового электролита с добавкой ГСО Hg (II) или анализируемый жидкий образец: воду, минерализат или концентрат(экстракт). Далее склянки

герметично закрывают и аккуратно подают аргон со скоростью 0,7–0,9 мл/мин и регистрируют сигнал поглощения ртути (As, Se) с помощью графопостроителя ПДА-1 (рис. 2), строят градуировочный график (рис. 3). Методом градуировочного графика определяют содержание элемента в объекте. Формулируют вывод о качестве компонента экосистемы по Hg (As, Se).

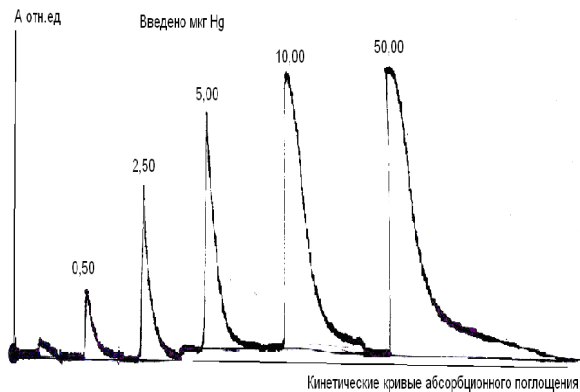


Рис. 2. Пики резонансного АА поглощения. Минимальный сигнал (высота, площадь) контрольного опыта в методе градуировочного графика

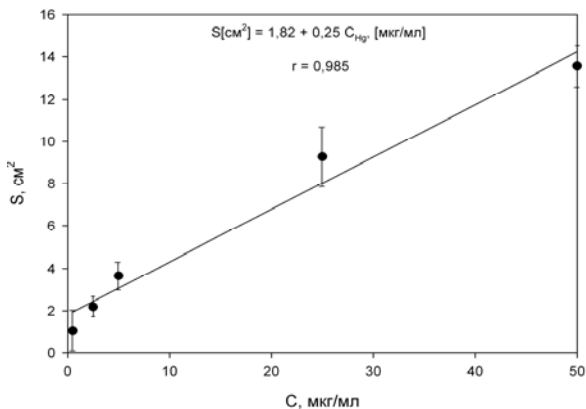


Рис.10.3–Градуировочный график стандартных растворов ГСО ртути (II)

Лабораторная работа №11

Определение ионного состава природных вод

Условие электронейтральности воды используют при определении ионного состава поверхностных природных вод, представляя в виде $\sum C_{Na^+} + C_{K^+} + C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}}$, [мг – экв/л] = $\sum C_{Cl^-} + C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + C_{SO_4^{2-}}$, [мг – экв/л] уравнения материального баланса в гидрохимическом анализе. [мг – экв/л] = [моль/л] × f (фактор эквивалентности иона в реакции с реагентом).

В массовых гидрохимических анализах сначала анализируют воду на содержание анионов хлорида, сульфата, карбоната и гидрокарбоната, затем комплексонометрически определяют концентрации катионов магния и кальция, а концентрации катионов натрия и калия рассчитывают в виде суммы мг-экв в 1 л воды, вычитая из суммы мг-экв анионов (правая часть уравнения) сумму мг-экв катионов кальция (2+) и магния (2+). Достоверность определения катионов натрия и калия обеспечивает метод фотометрии пламени.

Определение натрия и калия в пресных и соленых водах. Метод определения растворенных калия и натрия в неочищенной и питьевой воде устанавливает ИСО 9964 – 3. Этот метод пламенной эмиссионной спектрометрии применим к пробам воды с концентрацией натрия и калия до 10 мг/л. Для проб воды, содержащих более высокие концентрации калия и натрия, стандарт рекомендует брать для анализа аликвоту меньшего объема. Нижний предел обнаружения – менее 0,1 мг/л.

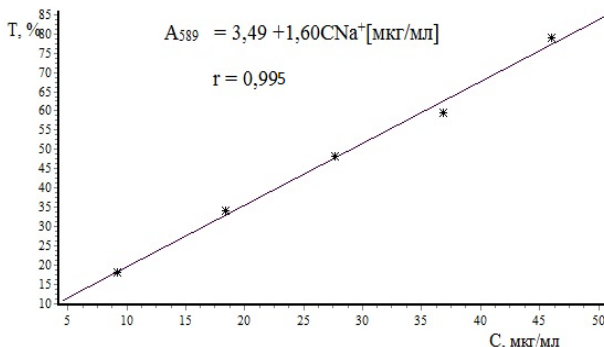
Ионы, обычно присутствующие в сырой или питьевой воде, не мешают определению натрия и калия в пламени.

Сущность метода заключается в измерении величины характерного излучения калия и натрия в пламени.

Приборы и реактивы. Стандартный раствор хлорида натрия NaCl 0,1000 моль/л; стандартный раствор хлорида калия KCl 0,1000 моль/л; пипетки вместимостью 10,00 и 1,00 мл; химические стаканы вместимостью 50 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл; пламенный эмиссионный фотометр; пропан – бутановое пламя.

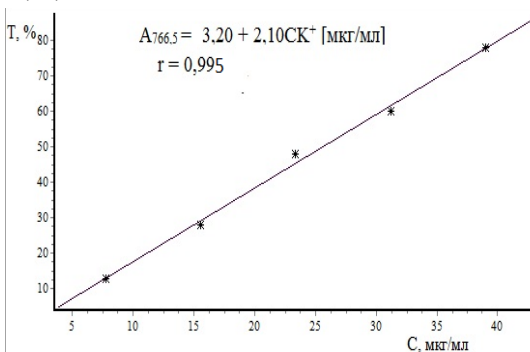
Методика. Для приготовления серии градуировочных растворов в каждую из пяти мерных колб объемом 50 мл добавляют пипеткой 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 мл растворов хлорида натрия и 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл растворов хлорида калия, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя, подбирают светофильтры для выделения нужных участков спектра определяемого элемента и распыляют в пламени калибровочные растворы. В случае пламенного фотометра в пламя распыляют дистиллированную воду и устанавливают показания прибора на 0%. Затем распыляют концентрированный градуировочный раствор и устанавливают показания шкалы на 100%. Повторяют распыление воды и концентрированного раствора 50 мг/л, проверяя правильность показаний прибора. Распыляют попеременно градуировочные растворы и воду, увеличивая концентрацию от минимальной до 50 мг/л. Записывают показания прибора для каждого градуировочного раствора при 589,0 нм для натрия и 766,5 нм для калия, используя светофильтры, и на основании полученных данных строят градуировочные графики. Градуировочный график должен быть линейен до 50 мг/л. Если калибровочный график линейен, по нему находят концентрации натрия и калия в мг/л в исследуемом образце. Расчет концентрации градуировочных растворов хлорида натрия: $C_{\text{NaCl}} = 0,1002 \text{ моль/л}$ ($T_{\text{Na}^+} = 2,3 \text{ мг/мл}$); $C_1(\text{Na}^+) = V_{\text{ал}}, \text{ мл} * T \text{ мг/мл} / V_{\text{мк}}, \text{ мл}$. $C_1(\text{Na}^+) = 0,2 \text{ мл} * 2,3 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0092 \text{ мг/мл} = 9,2 \text{ мкг/мл}$; $C_2(\text{Na}^+) = 0,4 \text{ мл} * 2,3 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0184 \text{ мг/мл} = 18,4$

мкг/мл; $C_3 (Na^+) = 0,6 \text{ мл} * 2,3 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0276 \text{ мг/мл} = 27,6 \text{ мкг/мл}$;
 $C_4 (Na^+) = 0,8 \text{ мл} * 2,3 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0368 \text{ мг/мл} = 36,8 \text{ мкг/мл}$; $C_5 (Na^+) =$
 $1,0 \text{ мл} * 2,3 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0460 \text{ мг/мл} = 46,0 \text{ мкг/мл}$.



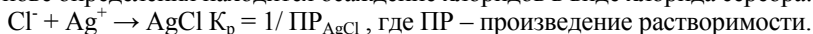
Градуировочный график зависимости концентрации катионов натрия от интенсивности эмиссии

Расчет концентрации градуировочных растворов хлорида калия: $C \text{ KCl} = 0,1000 \text{ моль/л}$ ($T_{K^+} = 3,9 \text{ мг/мл}$) $C_i (K^+) = V_{ал}, \text{ мл} * T \text{ мг/мл} / V_{МК}, \text{ мл}$; $C_1 (K^+) = 0,1 \text{ мл} * 3,9 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0078 \text{ мг/мл} = 7,8 \text{ мкг/мл}$; $C_2 (K^+) = 0,2 \text{ мл} * 3,9 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0156 \text{ мг/мл} = 15,6 \text{ мкг/мл}$; $C_3 (K^+) = 0,3 \text{ мл} * 3,9 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0234 \text{ мг/мл} = 23,4 \text{ мкг/мл}$; $C_4 (K^+) = 0,4 \text{ мл} * 3,9 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0312 \text{ мг/мл} = 31,2 \text{ мкг/мл}$; $C_5 (K^+) = 0,5 \text{ мл} * 3,9 \text{ мг/мл} / 50 \text{ мл} = 0,0390 \text{ мг/мл} = 39,0 \text{ мкг/мл}$.



Градуировочный график зависимости концентрации катионов калия от интенсивности эмиссии

Определение хлоридов. Определение основано на перевождении вещества в малорастворимое соединение и фотометрировании полученной взвеси. В основе определения находится осаждение хлоридов в виде хлорида серебра:



Для обеспечения избирательности определения хлоридов относительно карбонатов, фосфатов, оксалатов и сульфатов реакцию проводят в присутствии азотной кислоты.

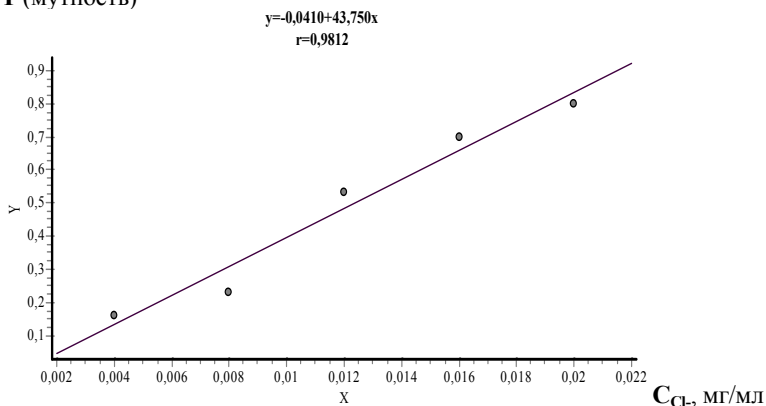
Приготовление стандартных растворов. Исходный 0,1000 М раствор хлорида калия разбавляют в 10 раз в мерной колбе вместимостью 100,0 см³, получают стандартный раствор с концентрацией 0,0100 мг/см³. В мерные колбы помещают 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 и 10,00 см³ стандартного раствора хлорида калия, мерным цилиндром добавляют по 2 см³ раствора HNO₃ и дистиллированную воду до объема 20 см³. Затем в каждую колбу для стабилизации взвеси вводят по 2 см³ раствора желатина. Поочередно в каждую колбу, начиная с раствора хлорида калия минимальной концентрации, мерной пипеткой добавляют по 1,00 см³ раствора нитрата серебра, перемешивают, разбавляют до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Выдерживают раствор в затемненном месте 10 мин для полного образования суспензии и фотометрируют полученную взвесь. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу помещают 2 см³ раствора HNO₃, мерной пипеткой добавляют 1,00 см³ раствора нитрата серебра, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Построение градуировочного графика. Последовательно измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения при синем светофильтре ($\lambda = 440$ нм). Оптимальную толщину поглощающего слоя выбирают так, чтобы оптическая плотность раствора с наибольшей концентрацией хлорида калия не превышала 0,8. Результаты записывают в таблицу. По полученным данным строят (рис.) градуировочный график $T_{440} = f(C)$.

Результаты турбидиметрии

T(мутность)				Концентрация, мг/мл			
0,40	0,480	0,75	0,70	0,0105	0,01170	0,0180	0,0160
0,41	0,485	0,75	0,71	0,0107	0,01173	0,0180	0,0165
0,41	0,480	0,76	0,70	0,0107	0,01170	0,0185	0,0160
№8	№1	№6	№7	№8	№1	№6	№7

T (мутность)



Градуировочный график для турбидиметрического определения растворов хлорид-ионов

Определение хлоридов в воде. Пробу воды (объем 0,10–0,50 см³) помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см³. Объем воды выбирают таким, чтобы предполагаемая концентрация хлоридов соответствовала интервалу концентраций на градуировочном графике. К пробе воды добавляют растворы азотной кислоты, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 10 мин в тех же условиях. По градуировочному графику находят концентрацию Cl (C_x) в аликвоте анализируемого образца V_п.

Расчет. Концентрацию хлоридов в образце (C, мг/см³) рассчитывают по формуле: $C = \frac{C_x \cdot V_K}{V_{п}}$, где V_п – объем взятой пробы для анализа, см³; V_K – вместимость мерной колбы, см³.

$$C = 0,0105 \cdot 100 / 0,5 = 2,1 \text{ мг/мл} = 2100 \text{ мг/л} \quad \text{образец №8}$$

$$C = 2140 \text{ мг/л}$$

$$C = 2140 \text{ мг/л}$$

$$C = (2,13 \pm 0,06) \text{ г/л}$$

$$C = 0,0117 \cdot 100 / 0,5 = 2,340 \text{ мг/л} = 2340 \text{ мг/л} \quad \text{образец №1}$$

$$C = 2346 \text{ мг/л}$$

$$C = 2340 \text{ мг/л}$$

$$C = (2,342 \pm 0,009) \text{ г/л}$$

$$C = 0,0180 \cdot 100 / 0,5 = 3,600 \text{ мг/л} = 3600 \text{ мг/л} \quad \text{образец №6}$$

$$C = 3600 \text{ мг/л}$$

$$C = 3700 \text{ мг/л}$$

$$C = (3,6 \pm 0,1) \text{ г/л}$$

$$C = 0,0116 \cdot 100 / 0,5 = 3,200 \text{ мг/л} = 3200 \text{ мг/л} \quad \text{образец №7}$$

$$C = 3300 \text{ мг/л}$$

$$C = 3200 \text{ мг/л}$$

$$C = (3,2 \pm 0,1) \text{ мг/л}$$

Комплексонометрическое определение кальция(II) и магния(II). Метод основан на комплексонометрическом определении суммы ионов кальция и магния в присутствии индикатора хромогена черного. Вычитая из суммарного содержания Ca²⁺ и Mg²⁺ содержание Ca²⁺, который определяется комплексонометрически в присутствии индикатора мурексида, рассчитывают содержание Mg²⁺ в растворе.

Ход анализа. Для определения суммарного содержания ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ 25–50 мл анализируемой воды отмеряют пипеткой и переносят в колбу вместимостью 100–250 мл разбавляют примерно в 2 раза дистиллированной водой. Приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и вносят индикатор хромоген черный до ярко розовой окраски раствора. Если окраска не проявляется (раствор серый), то мешающие примеси маскируют, прибавляя 0,1 г кристаллического или 5–10 капель 1% раствора гидросиламина и 2–3 капли 1% раствора Na₂S или 30–40 мг диэтилдитиокарбамината. Розовый раствор титруют 0,025 М раствором ЭДТА при постоянном и энергичном перемешивании содержимого колбы до перехода окраски через лиловую в синюю.

голубую. При появлении фиолетово-синей окраски титрование следует вести медленно.

Для определения кальция используют 20–25 мл анализируемой воды, разбавляют в 2 раза дистиллированной водой. Для создания щелочной среды приливают 2 мл 10% раствора NaOH и вносят сухую смесь мурексида с NaCl до образования ярко-розовой окраски. В случае обесцвечивания индикатора добавляют те же вещества для маскирования мешающих примесей, что и при определении суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} , и в тех же количествах. Окрашенную пробу титруют сразу же, так как при стоянии индикатор адсорбируется осадком CaCO_3 . Титрование ведут раствором ЭДТА, той же молярности, что и при определении суммы ионов. Титруют до перехода розовой окраски в фиолетовую. Расчет выполняют по формулам

Ca^{2+} , мг*экв/кг = $V_2 \times M \times f \times 100/a$; Mg^{2+} , мг* экв/кг = $(V_1 - V_2) \times M \times f \times 100/a$, где V_1 – объем титранта, израсходованный на титрование суммы катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), мл; V_2 – объем титранта, израсходованный на титрование катионов Ca^{2+} , мл; 100 – коэффициент пересчета размерностей величин, фактор разбавления 10; M – молярность раствора ЭДТА, моль/л; а – масса исследуемого раствора (воды, водной или солевой вытяжки).

Гидрохимический состав пресной и соленой воды

Образец	Cl ⁻ , г/кг	K ⁺ , мг/кг	Na ⁺ , мг/кг	Mg ²⁺ , мМ-экв/кг	Ca ²⁺ , мМ-экв/кг
№8	2,13±0,06	787±4	3615±65	3,87±0,09	7,38±0,03
№1	2,340±0,009	685±6	2898±57	4,58±0,07	7,00±0,06
№6	3,6±0,1	323±11	1419±188	4,17±0,04	0,67±0,01
№7	3,2±0,1	369±2	1707±9	7,60±0,01	0,58±0,01

По результатам определения концентраций ионов делают вывод о классе, группе, типе вод.

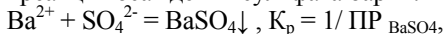
∑ катионов 188,5 мМ-экв/кг – минерализация 377,0 мг/л (образец №8);

∑ катионов 155,2 мМ-экв/кг – минерализация 310,4 мг/л (образец №1);

∑ катионов 75,1 мМ-экв/кг – минерализация 150,3 мг/л (образец №6);

∑ катионов 91,7 мМ-экв/кг – минерализация 183,4 мг/л (образец №7).

Определение сульфат-анионов. Основано на переведение сульфатов в малорастворимое соединение и фотометрировании полученной взвеси. В основе находится реакция осаждения сульфата бария:



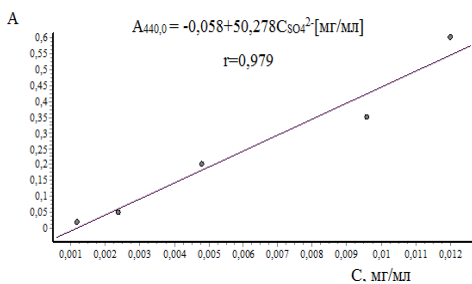
где ПР – произведение растворимости. Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и оксалатов реакцию проводят в кислой среде.

Приборы и реактивы. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2. Мерные колбы вместимостью 50,00; 200,00 мл. Пипетки градуированные вместимостью 5,00; 10,00 мл; Желатин, 0,5 % раствор, свежеприготовленный. Хлорид бария, насыщенный раствор. Серная кислота, 0,050 М (1/2 H₂SO₄) раствор.

Методика. В колбу вместимостью 200,0 мл помещают 5,0 мл 0,050 М раствора 1/2 H₂SO₄, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Такой раствор содержит 0,0600 мг SO₄²⁻ в 1,00 мл. Этот раствор

служит исходным для приготовления стандартных растворов при построении градуировочного графика.

Построение градуировочного графика (рис.). В мерную колбу вместимостью 50,00 мл помещают 1,0 мл раствора BaCl_2 , разбавляют водой и прибавляют 1,5 мл желатина. Перемешивая, вводят определенный объем титрованного раствора серной кислоты, быстро разбавляют дистиллированной водой до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. Через 3–5 минут раствор переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя 3,0 см и измеряют фотометрическую мутность не менее трех раз при длине волны $\lambda = 440$ нм. Из полученных значений рассчитывают средние. Аналогично готовят серию стандартных растворов и измеряют рассеяние света. По полученным данным строя градуировочный график в координатах: оптическая плотность – концентрация сульфат-иона, мг в 50,00 мл раствора.



Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации SO_4^{2-} в растворе

Определение сульфатов в растворе и минеральной воде. При работе с анализируемым раствором порядок сливания реактивов сохраняют таким же, каким он был при приготовлении стандартных растворов. Неизвестный раствор фотометрируют и по градуировочному графику определяют концентрацию SO_4^{2-} (мг/мл) в исследуемом растворе. Измерения повторяют три раза, проводят статистическую обработку результатов.

Расчет. По градуировочному графику находят концентрацию SO_4^{2-} (C_x) в анализируемой воде. Содержание SO_4^{2-} (C , мг/мл) в минеральной воде рассчитывают по формуле: $C = C_x \cdot V_k / V_n$, где V_n – объем минеральной воды, взятой для анализа, мл; V_k – вместимость мерной колбы, мл. Примеры определений содержания сульфат-анионов в водах представлены в таблице.

Содержание сульфат-анионов в природной воде

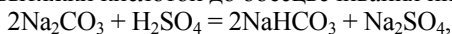
Наименование образца	Фактическое содержание SO_4^{2-} по данным лабораторных исследований, мкг/мл
№8 (Б.Яровое)	700,0±1,0
№1 (Б.Яровое)	830,0±1,0
№7 (р.Кулунда)	106,0±2,0
Снеговая вода	15,3±0,7
Водопроводная вода (п. Южный)	15,0±1,0
Вода из колодца (п. Южный)	76,3±16,2

По результатам определения сульфатов в образце формулируют итоговый вывод.

Определение щелочности от растворимых карбонатов. Как интегральный показатель щелочность связана с жесткостью воды (растворимых в воде или вытяжке карбонатов кальция и магния). В атмосферных осадках кальций и магний надежнее определять атомной абсорбцией. Титриметрическое определение следует выполнять внимательно и пользоваться растворами, прокипяченными для удаления атмосферного диоксида углерода. Для исключения индикаторных ошибок следует воспользоваться индикаторным стеклянным электродом (прямой потенциометрией).

Щелочность от растворимых карбонатов характерна для водных вытяжек из содовых солонцов и содовых солончаков, поскольку она обусловлена присутствием в почве соды Na_2CO_3 , а также солей щелочных металлов кремниевой и органических кислот. В карбонатных почвах эта щелочность, кроме того, обусловлена в какой-то мере карбонатом магния, который даже в небольших количествах подщелачивает анализируемый раствор.

Растворимые карбонаты в результате гидролиза создают щелочную реакцию вытяжки, вследствие чего вытяжка окрашивается в розовый цвет при добавлении к ней фенолфталеина. По результатам титрования окрашенной фенолфталеином вытяжки кислотой до обесцвечивания индикатора



рассчитывают содержание в ней растворимых карбонатов. Из уравнения следует, что нейтрализация соды по фенолфталеину протекает до образования бикарбоната, т.е. сода оттитровывается по этому индикатору лишь наполовину. Образующиеся ионы HCO_3^- являются кислотой по сравнению с ионами CO_3^{2-} , проявляющими свойства основания, поэтому pH снижается (становится меньше 8,2) и фенолфталеин обесцвечивается. В связи с этим общее количество CO_3^{2-} равно удвоенному количеству кислоты, затраченному на титрование.

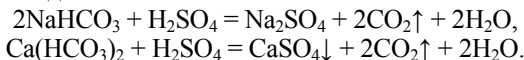
Ход анализа. 25-30 мл водной вытяжки помещают в колбу для титрования и прибавляют 2 капли фенолфталеина. В зависимости от интенсивности окраски вытяжку титруют 0,01 М или 0,02 М раствором $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ до обесцвечивания индикатора, титрование следует вести быстро, чтобы избежать насыщения вытяжки углекислотой, которая обесцвечивает чувствительный к слабым кислотам фенолфталеин.

Слабоокрашенные вытяжки титруют со «свидетелем», в качестве которого используют такой же объем вытяжки (в колбе той же емкости), но без фенолфталеина. Титрование выполняют до момента, когда цвет вытяжки в обеих колбах станет одинаковым. В сильноокрашенных вытяжках содержание CO_3^{2-} определяют потенциометрическим титрованием. После титрования в этой же пробе определяют общую щелочность.

Расчет. Содержание CO_3^{2-} в водной вытяжке вычисляют по формуле CO_3^{2-} , ммоль-экв/100 г = $V_1 \cdot M \cdot 100 \cdot 2/a$, где V_1 – объем раствора H_2SO_4 в мл, затраченный на титрование; M – нормальность раствора; a – навеска сухой почвы, соответствующая взятому объему фильтрата, г. Масса 1 ммоль-экв CO_3^{2-} в граммах равна 0,03.

Реактивы. 1) 0,01 или 0,02 М, раствор H_2SO_4 . 2) 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте (к 60 мл 90-100%-ного спирта приливают 40 мл дистиллированной воды).

Определение общей щелочности. Определение общей щелочности, или щелочности от бикарбонатов (гидрокарбонатов), состоит в учете содержания HCO_3^- в вытяжке. Общую щелочность определяют в водных вытяжках из всех почв путем титрования взятого объема вытяжки кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого, т.е. до pH 4,4. Взаимодействие HCO_3^- с ионом водорода кислоты идет по схеме $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ или в молекулярном виде:



Из уравнений реакции следует, что общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. По метилому оранжевому бикарбонаты оттитровываются полностью, поэтому общая щелочность характеризует суммарное количество всех бикарбонатов вытяжки.

Ход анализа. По окончании титрования растворимых карбонатов, а если они отсутствуют, непосредственно после добавления фенолфталеина в ту же вытяжку приливают 1–2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01 – 0,02 М раствором H_2SO_4 до изменения окраски индикатора из розовой в оранжевую («персиковую»).

Титрование по метилому оранжевому следует вести со «свидетелем», в качестве которого используют такой же объем вытяжки, в которую индикатор прибавлен в том же количестве (колба должна быть той же емкости). Сравнение окрасок проводят на белом фоне, и титрование считается законченным в тот момент, когда окраска титруемого раствора из желтой перейдет в оранжевую. Поскольку уловить изменение окраски метилового оранжевого довольно трудно, можно пользоваться смешанным индикатором Гроака (один объем 0,4%-ный спиртовый раствор метилового красного + один объем 0,2%-ный спиртовый раствор метиленового синего), титруя раствор до перехода зеленой окраски в явно фиолетовую. При небольшом содержании Cl^- в вытяжке определение хлоридов проводят в той же пробе. В окрашенных вытяжках общую щелочность определяют потенциметрическим методом.

Расчет. Общую щелочность в присутствии иона CO_3^{2-} вычисляют по суммарному объему кислоты, затраченному на титрование по фенолфталеину (V_1 , мл) и метилому оранжевому (V_2 , мл). Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по объему кислоты, затраченному на титрование только по метилому оранжевому.

$$\text{HCO}_3^- \text{ мМ-экв/100 г} = (V_1 + V_2) \cdot M \cdot 100/a,$$

где M — молярность $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$; a — сухая навеска почвы соответствующая взятому на определение объему вытяжки, г. Масса 1 мМ-экв HCO_3^- в граммах равна 0,061. *Реактивы.* 1) 0,01 или 0,02 н. раствор H_2SO_4 . 2) 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте. Раствор метилового оранжевого

или индикатор Гроака (один объем 0,4%-ный спиртовый раствор метилового красного + один объем 0,2%-ный спиртовый раствор метиленового синего) – смешанный при рН = 5, 2–5,6 изменяет окраску из зеленой в фиолетовую.

Библиографический список

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник. – 3-е изд. – М., 2000. – 848 с.
2. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л.К. Исаева. – СПб., 1998. – 896 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л., 1977. – 354 с.
4. Захарова Э.А., Волкова В.Н. Метод инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением. Применение к анализу природных вод: метод. указания к выполнению лабораторных работ с элементами УИРС. – Томск, 1986. – 13 с.
5. Санитарно-экологические нормативы качества воды водоемов. – М., 1988. – Кн. 3. – 167 с.
6. Перельман А.И. Геохимия. – М., 1989. – 528 с.
7. Захарова Э.А., Пикула Н.П., Мордвинова Н.М. Инверсионная вольтамперометрия: метод. указания и практ. рук-во по физической химии для студентов хим. специальности. – Томск, 1998. – 67 с.
8. Захарова Э.А. Вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. – Томск, 2000. – 40 с.
9. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминисценции в анализе природных и сточных вод. – М., 1987. – 304 с.
10. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: пер. с англ. / под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М., 1984. – 432 с.
11. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М., 1971. – 375 с.
12. Физико-химические методы анализа: практ. рук-во / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др. – Л., 1988. – 376 с.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1989. – 448 с.
14. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: метод. указания МУК 4.1.1263-03.
15. Методическое руководство по техническому обслуживанию и эксплуатации спектрофотометра Флюорат-02-Панорама. – Екатеринбург, 2008.
16. Вредные вещества в промышленности. Т. 1: Органические соединения: справочник / под общ. ред. Н.В. Лазарева. – 7-е изд. – Л., 1977. – 608 с.
17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689-98.
18. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01.
19. Полуэктов Н.С., Виткун Р.С., Зелюкова Ю.В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19, №8. – С. 937–948.