

**В. И. АКСЕНОВ
Л. И. УШАКОВА
И. И. НИЧКОВА**

ХИМИЯ ВОДЫ

Аналитическое обеспечение лабораторного практикума

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

В. И. Аксенов, Л. И. Ушакова, И. И. Ничкова

ХИМИЯ ВОДЫ

Аналитическое обеспечение
лабораторного практикума

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры
по направлению подготовки 270800 «Строительство»,
по программе специалитета по направлению подготовки
270112 «Водоснабжение и водоотведение»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2014

УДК 543.3(076.5)
А 424

Рецензенты:

Ю. А. Г а л к и н, доктор технических наук,
президент ООО НПФ «Эко-Проект»;

Е. В. Н и к о л а е н к о, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение»
Южно-Уральского государственного университета
(национального исследовательского университета)

Под общей редакцией
кандидата технических наук,
профессора кафедры водного хозяйства и технологии воды,
лауреата Государственной премии СССР В. И. А к с е н о в а

Аксенов, В. И.

А 424 Химия воды: Аналитическое обеспечение лабораторного практикума : учеб. пособие / В. И. Аксенов, Л. И. Ушакова, И. И. Ничкова ; [под общ. ред. В. И. Аксенова] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 140 с. ; ил.

ISBN 978-5-7996-1236-8

В учебном пособии приводятся основные сведения о качестве и свойствах природных вод, рассматриваются методы химического анализа воды и водных растворов, описываются методики выполнения лабораторных работ.

Для студентов бакалавриата и специалитета, изучающих дисциплину «Химия воды и микробиология», а также для магистрантов, осваивающих программы «Водоотведение и очистка сточных вод», «Водоснабжение городов и промышленных предприятий».

УДК 543.3(076.5)

ISBN 978-5-7996-1236-8

© Уральский федеральный университет, 2014

© Аксенов В. И., Ушакова Л. И., Ничкова И. И., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие посвящено вопросам, связанным с качеством и свойствами природных вод, а также основам и методикам химического анализа. Аналитический контроль природных, питьевых и сточных вод, без которого невозможно судить об их качественной характеристике, обязателен при любой работе с водными системами, которая ведется как в лаборатории, так и на производстве.

Химический анализ таких систем подробно описан во многих отечественных и зарубежных изданиях. В нашем пособии представлены те методы, которые используются при обучении студентов, магистрантов и аспирантов на кафедре водного хозяйства и технологии воды, а также в практике эксплуатации сооружений водного хозяйства.

Отметим, что в настоящее время широко внедряются и весьма успешно используются различные быстродействующие, с повышенной точностью, многокомпонентные и другие инструментальные методы определения загрязнителей водных систем. Но следует помнить, что самыми надежными методами были и остаются традиционные — весовой, объемный, колориметрический и электрометрический, с которых и следует начинать обучение и которыми необходимо владеть в полной мере.

Учебная дисциплина «Химия воды и микробиология» является основополагающей при подготовке студентов по специальности «Водоснабжение и водоотведение». Актуальность ее заключается в том, что именно с нее начинается реальное осознание студентами значимости химии как основы их профессиональной подготовки.

Прикладная часть дисциплины «Химия воды и микробиология» — «Химия воды. Аналитическое обеспечение лабораторного практикума» — состоит из трех разделов. В первом разделе

описаны современные представления о качестве и свойствах природных вод. Во втором — рассмотрены основы химического анализа водных систем, наиболее часто используемого на практике. В третьем — представлены лабораторные работы по химии воды, в которых приведены методики определения основных показателей качества воды. Эти работы служат подготовке студентов к проведению тех исследований, которые осуществляются на действующем производстве, в лабораториях очистных станций, комплексах очистки хозяйствственно-бытовых и производственных стоков.

При получении питьевой воды для выбора оптимального метода ее обработки необходима информация о загрязняющих веществах, их количестве, свойствах, распределении в исходной природной воде. Более сложные задачи возникают при работе со сточными водами, особенно производственными. Приходится определять весьма значительную номенклатуру различных веществ, присутствующих в стоках, в том числе в малых и сверхмалых концентрациях.

Особую проблему составляют новые вещества, разрабатываемые и производимые химической промышленностью, которые тут же со стоками попадают в окружающую среду, часто оказывая на нее весьма серьезное негативное воздействие.

В заключение отметим, что данное учебное пособие позволит значительно облегчить работу специалистам-водникам (особенно молодым) по химическому анализу водных систем, поскольку в значительной степени освобождает их от необходимости глубоко изучать литературу по аналитической химии, совершенно самостоятельной и сложной химической дисциплине.

Авторы разделов пособия: предисловие, глава 1 — В. И. Аксенов; глава 2, лабораторный практикум — Л. И. Ушакова; лабораторный практикум — И. И. Ничкова.

1. КАЧЕСТВА И СВОЙСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Вода — одно из самых распространенных веществ на планете. Она имеет большое значение в эволюции как живой, так и неживой природы, покрывает 70 % поверхности земли и является средой обитания большого количества представителей флоры и фауны.

На Земле происходит непрерывный круговорот воды, включающий использование ее на бытовые и производственные нужды человека, потребление растениями и животными, испарение и фильтрацию через почву и многое другое. Характер процессов, протекающих с участием воды, во многом определяется ее свойствами как индивидуального вещества.

Вода (оксид водорода) имеет формулу H_2O и представляет собой простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом. Химически чистая вода обладает рядом свойств, резко отличающихся ее от химических аналогов (гидридов элементов шестой группы Периодической системы Менделеева) и других жидкостей. Эти особые свойства воды называют аномальными, так как большинство из них являются уникальными в природе. К наиболее существенным аномальным свойствам воды можно отнести следующие:

- вода — единственное вещество, которое существует в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Это связано с особенностями ее физических свойств — аномалией точек кипения и замерзания;
- вода обладает самым большим поверхностным натяжением среди всех жидкостей, существующих в природе, за исключением ртути;
- силы взаимодействия между молекулами воды настолько велики, что она собирается в капли там, где другие жидкости растекаются;

- при переходе воды из жидкого состояния в кристаллическое значительно (более чем в 2 раза) увеличивается внутренняя энергия ее молекулярной системы;
- вода при замерзании расширяется, а не сжимается, как все другие тела;
- температура замерзания воды с увеличением давления понижается, а не повышается, как этого следовало бы ожидать;
- плотность воды зависит от температуры, причем в твердом состоянии (лед) она меньше, чем в жидком, а ее максимум достигается при 4 °C (при дальнейшем нагревании плотность уменьшается);
- вода закипает (при атмосферном давлении 760 мм рт. ст.) при температуре 100 °C; если бы вода подчинялась общефизическим закономерностям в молекулярном строении жидкостей, то температура ее кипения была бы 80 °C;
- вода характеризуется особыми тепловыми свойствами: у нее очень высокие удельная теплоемкость, скрытые теплоты испарения и плавления;
- вода имеет аномально высокую диэлектрическую проницаемость;
- электропроводность воды меньше, чем у льда; для других веществ электропроводность в жидком состоянии больше, чем в твердом.

Основные физические свойства чистой воды приведены в табл. 1.

Высокая диэлектрическая проницаемость воды обуславливает ее универсальность как растворителя. Поэтому природная вода в естественных условиях не встречается в химически чистом состоянии. Она представляет собой растворы, содержащие в своем составе различные элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул. Кроме того, в воде содержатся сложные органические соединения, живые и отмершие микроорганизмы, механические и коллоидные вещества разного состава, сложные органоминеральные и другие комплексы.

Таблица 1

Физические свойства чистой воды

Молекулярная масса	18,01
Радиус молекул, нм	0,138
Плотность, кг/м ³ :	
при $t = 0$ °C	999,841
при $t = 3,98$ °C	999,973
при $t = 20$ °C	998,203
Плотность льда (при $t = 0$ °C), кг/м ³	916,8
Плотность насыщенного пара (при $t = 100$ °C), кг/м ³	0,598
Удельная теплоемкость воды, кДж/кг · К:	
при $t = 0$ °C	4,218
при $t = 20$ °C	4,182
Удельная теплоемкость льда при $t = 0$ °C, кДж/кг · К	2,04
Удельная теплоемкость водяного пара при $t = 100$ °C, кДж/кг · К	2,14
Удельная теплота плавления льда (при нормальных условиях), кДж/кг · К	317,6
Удельная теплота парообразования воды при атмосферном давлении и $t = 100$ °C, кДж/кг · К	2250,8
Теплопроводность воды, ккал/м · ч · °C:	
при $t = 0$ °C	0,47
при $t = 20$ °C	0,52
при $t = 100$ °C	0,59
Теплопроводность льда при $t = 0$ °C, ккал/м · ч · °C	1,94
Теплопроводность водяного пара при атмосферном давлении и $t = 100$ °C, ккал/м · ч · °C	0,02
Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м:	
при $t = 0$ °C	74,6
при $t = 20$ °C	72,7
при $t = 100$ °C	58,9
Динамическая вязкость, мПа · с:	
при $t = 0$ °C	1,79
при $t = 20$ °C	1,00
при $t = 100$ °C	0,28
Динамическая вязкость насыщенного водяного пара при $t = 100$ °C, мП · с	0,012
Удельная электропроводность абсолютно чистой воды, См/м	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Диэлектрическая проницаемость, Ф/м	81

Наличие в воде некоторых примесей определяет ее качество. Под качеством природной воды понимают совокупность ее свойств, обусловленных характером и концентрацией содержащихся в ней веществ.

Поверхностные источники характеризуются большими колебаниями качества воды и количества загрязнений в отдельные периоды года. Качество воды рек и озер в большой степени зависит от интенсивности выпадения атмосферных осадков, таяния снега, а также загрязнения ее поверхностными стоками и сточными водами городов и промышленных предприятий.

Речная вода обычно характеризуется значительным содержанием взвешенных веществ, т. е. мутностью, часто — цветностью, малым содержанием солей, относительно малой жесткостью, наличием большого количества органических веществ, относительно высокой окисляемостью и значительным содержанием бактерий. Сезонные колебания качества речной воды нередко бывают весьма значительными. В период паводков сильно возрастают мутность и бактериальная загрязненность, но обычно снижаются жесткость, щелочность и солесодержание.

Морская вода отличается весьма высоким содержанием солей. Сухой остаток колеблется в пределах 1,1–3,6 % массы воды. Общая жесткость ее достигает 140 мг-экв/дм³, при этом только 4 мг-экв/дм³ приходится на долю карбонатной жесткости.

Воды подземных источников, особенно глубоко залегающие артезианские воды, характеризуются большой прозрачностью, отсутствием цветности, значительным содержанием минеральных солей, большой жесткостью и иногда наличием марганца, железа, кремния и др.

Механизм поступления примесей в природную воду формирует определенное постоянство важнейших ионов, содержащихся в различных водоемах. Сведения о наиболее распространенных в природных водах ионах и их концентрациях приведены в табл. 2.

Таблица 2

Важнейшие ионы природных вод

Группа	Катион	Анион	Концентрация, мг/дм ³
I	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	От нескольких единиц до десятков тысяч
II	NH ₄ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	HSiO ₃ ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	От десятых долей до единиц
III	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺	HS ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	Менее десятых долей

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них — солесодержание или минерализация воды. Минерализация воды показывает суммарное содержание всех минеральных веществ, присутствующих в воде. Солесодержание природных вод, определяющее их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах.

Основными химическими примесями речных вод, содержащих до 500–600 мг/дм³ растворенных солей, являются ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻. Маломинерализованные воды рек содержат преимущественно ионы Ca²⁺ и HCO₃⁻. По мере повышения степени минерализации речных вод содержание в них ионов Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ увеличивается, а относительное содержание ионов Ca²⁺ уменьшается, поскольку происходит осаждение CaCO₃ и CaSO₄ ввиду их малой растворимости. Вследствие лучшей растворимости MgCO₃ и MgSO₄ ионы магния могут содержаться в природной воде в больших концентрациях. Удельная электропроводность речных вод варьируется от 30 до 1500 мк · См/см.

Степень минерализации подземных вод зависит от условий залегания водоносного горизонта и колеблется от 100–200 мг/дм³ до нескольких граммов на 1 дм³. По мере повышения степени минерализации подземных вод возрастает относительное содержание ионов Na⁺, SO₄²⁻ и Cl⁻.

Содержание солей в водах океанов и некоторых морей достигает 50 г/кг и более. Основными химическими примесями морских вод являются ионы Na⁺ и Cl⁻, составляющие в сумме около 30 г/кг.

Содержание солей в водах внутренних морей значительно меньше (от 7 до 16 г/кг).

Удельная электропроводность атмосферных осадков с минерализацией от 3 до 60 мг/дм³ составляет 10–120 мк · См/см.

Характеристика вод по минерализации приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика вод по общей минерализации

Наименование воды	Общая минерализация, г/дм ³
Ультрапресная	До 0,1
Пресная	Более 0,1 до 1,0
Слабопресная	Более 1,0 до 3,0
Соленая	Более 3,0 до 10,0
Сильносоленая	Более 10,0 до 50,0
Рассол	Более 50,0 до 300,0
Ультраассол	Более 300

По содержанию ионов в воде определяют общую степень их минерализации M :

$$M = \sum_{\text{кат}} + \sum_{\text{ан}},$$

где $\sum_{\text{кат}}$ — сумма катионов, мг/дм³; $\sum_{\text{ан}}$ — сумма анионов, мг/дм³.

Воды классифицируют также на три класса по преобладающему иону: гидрокарбонатные (и карбонатные) ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), хлоридные (Cl^-) и сульфатные (SO_4^{2-}). Каждый класс по преобладающему катиону ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+ + \text{K}^+$) делят на три группы — кальциевую, магниевую и натриевую.

Поверхностные воды большей частью имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав, т. е. среди анионов в них преобладает анион HCO_3^- , а среди катионов — Ca^{2+} . Появление иона HCO_3^- в воде прямо или косвенно связано с деятельностью водных организмов (растворение CO_2 атмосферы, дыхание водных организмов, разложение мертвых остатков растений и животных, почвообразование на берегах и др.).

Следует иметь в виду, что химические элементы мигрируют в воде в виде ионов, недиссоциированных молекул или коллоидных частиц. По интенсивности миграции элементы делятся на очень подвижные (анионы серы, хлора и др.), подвижные и слабоподвижные (катионы кальция, натрия, магния, калия, фосфора и др.).

Практический интерес представляет фазово-дисперсная классификация примесей воды. Если все примеси воды сформировать в группы по их дисперсности, то можно выделить четыре группы (табл. 4).

Таблица 4

Классификация примесей природных вод

Группа	Наименование примесей	Размер частиц, м	Характеристика примесей	Устойчивость
Гетерогенная система				
I	Взвеси	10^{-2} – 10^{-7}	Суспензии и эмульсии, микроорганизмы и планктон	Неустойчивые
II	Коллоидные	10^{-7} – 10^{-9}	Коллоиды, высокомолекулярные соединения, гумусовые вещества, бактерии, вирусы	Довольно устойчивые
Гомогенная система				
III	Молекулярно-растворенные вещества	10^{-8} – 10^{-10}	Газы, летучие и органические вещества	Устойчивые
IV	Ионные растворы	Менее 10^{-10}	Соли, основания, кислоты	Весьма устойчивые

В первую группу входят крупные и тонкие взвеси. Крупные взвеси представлены частицами плохо растворимых глин, песка, планктона, карбонатных пород, нерастворимых гидроокисей

металлов и др. Такие взвеси неустойчивы и легко расслаиваются. В состав тонких взвесей входят суспензии (например, суспензии глины в воде), эмульсии (нефть в воде), пены, а также бактерии (в том числе болезнетворные).

В состав второй группы входят коллоидные и высокомолекулярные соединения, к которым относятся минеральные частицы гумусовых веществ. К этой группе могут быть отнесены также различные микроорганизмы, в том числе вирусы.

В третью группу входят растворенные в воде газы и органические соединения как биологического происхождения, например гуминовые и фульвокислоты, так и промышленного происхождения (фенолы и др.).

Четвертая группа объединяет вещества, диссоциирующие в воде на ионы. К ним относятся соли (в том числе соли жесткости), основания и кислоты, которые присутствуют во всех природных водах.

Методы удаления загрязнений из воды на основе их фазово-дисперсного состава сводятся к следующим:

- группа I — седиментация, осветление во взвешенном слое, осадительное центрифugирование, центробежная сепарация в гидроциклах, флотация, фильтрование и др.;
- группа II — коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, окисление (хлорирование, озонирование), воздействие ультрафиолетовым облучением и др.;
- группа III — десорбция газов и легколетучих органических соединений путем аэрирования, адсорбции на активированных углях, природных и синтетических ионитах, экстракция, эвапорация, пенная флотация, окисление и др.;
- группа IV — ионный обмен, электродиализ, реагентная обработка, кристаллизация и др.

Методы удаления примесей и классификация по силам, удерживающим их в воде, приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Классификация примесей вод по силам,
удерживающим их в воде, и методы их удаления**

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
	Группа			
	I	II	III	IV
Методы удаления примесей из воды	Фильтрация (механическое удаление)	Ультрафильтрация	Обратный осмос, нанофильтрация	
		Коагуляция	Десорбция газов и летучих веществ, эвапорация труднолетучих веществ	Перевод ионов в малорастворимые соединения
		Окисление хлором, озоном, перманганатом		
		Адсорбция на гидроксидах и дисперсных материалах	Адсорбция на активных углях и других материалах	Фиксация на твердой фазе ионитов
		Агрегация при помощи флокулянтов (анионных и катионных)	Ассоциация молекул	Моляризация и комплексообразование
	Флотация Электролиз сине-зеленых водорослей	Электрофоретические методы	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды
		Вирулицидное воздействие	Биохимический распад	Использование подвижности ионов в электрическом поле
	Бактерицидное воздействие			
	Силы, удерживающие примеси в воде	Гидродинамические	Электростатические	Вандерваальсовские
				Ионные силы растворов

Качество природных вод оценивается комплексом физических (температура, взвешенные вещества, цветность, электропроводность и др.), химических (общее солесодержание, жесткость,

щелочность, рН и др.) и санитарно-бактериологических (общее количество бактерий, патогенные микроорганизмы и др.) показателей. К основным физическим и химическим показателям относятся следующие.

Содержание взвешенных веществ, мутность и прозрачность. Взвешенные вещества попадают в воду в результате смыва твердых частиц (глина, песок, илистые вещества) верхнего покрова земли дождями или талыми водами во время весенних и осенних паводков, в результате размыва русел рек. Взвешенные вещества относятся к грубодисперсным примесям, имеют большую массу и практически не способны к диффузии. Гранулометрический состав взвешенных веществ различен, он характеризуется гидравлической крупностью, которая выражается скоростью осаждения частиц при температуре 10 °C в неподвижной воде.

Характеристика взвешенных примесей приведена в табл. 6.

Таблица 6

Характеристика взвешенных примесей

Размер частиц (приближенный), мм	Гидравлическая крупность (скорость осаждения в лабораторном цилиндре в течение 2 ч), мм/с	Примесь (условно)	Время осаждения частиц на 1 м
1,0	100	Крупный песок	10 с
0,5	053	Средний песок	20 с
0,1	0609	Мелкий песок	2,5 мин
0,050–0,027	1,7–0,5	Крупный ил	10–30 мин
0,010–0,005	0,070–0,017	Мелкий ил	4–18 ч
0,0027	0,005	Крупная глина	2 сут.
0,0010–0,0005	0,00070–0,00017	Тонкая глина	0,5–2 мес.
0,0002–0,000001	0,000007	Коллоидные частицы	4 года

Количественное содержание взвешенных веществ может быть определено или непосредственно — путем отстаивания или фильтрования или косвенно — путем определения мутности (или прозрачности) воды.

Мутность воды обусловлена присутствием нерастворенных и коллоидных веществ неорганического и органического происхождения. Повышение мутности природной воды может быть вызвано выделением некоторых карбонатов, гидроксидов алюминия, марганца, высокомолекулярных органических примесей гумусового происхождения, появлением фито- и зоопланктона, окислением соединений железа кислородом воздуха, сбросом неочищенных сточных вод и т. д. Величину мутности определяют специальными приборами — мутномерами или с помощью нефелометра.

Когда вода имеет незначительную мутность, пользуются показателем качества воды, который называется «прозрачность». Прозрачность воды измеряют в стеклянном цилиндре с сантиметровой шкалой. При этом определяют толщину слоя воды (в см), через который просматривается нанесенный черной краской на белой фарфоровой пластинке условный знак в виде двух крестообразно расположенных линий толщиной 1 мм или специальный шрифт. Результаты определения прозрачности выражают в сантиметрах. В табл. 7 приведены показатели прозрачности для разного вида вод.

Таблица 7
Характеристика вод по прозрачности

Прозрачность	Единицы измерения, см
Прозрачная	Более 30
Маломутная	Более 25 до 30
Средней мутности	Более 20 до 25
Мутная	Более 10 до 20
Очень мутная	Менее 10

Запах. Характер и интенсивность запаха природной воды определяются органолептически. По характеру запахи делят на две группы: естественного происхождения (живущие и отмершие водные и растительные организмы, загнивающие растительные остатки и др.) и искусственного происхождения (примеси промышленных и сельскохозяйственных сточных вод). Запахи второй группы называют по определяющим запахи веществам — фенольный, хлорный, бензиновый и т. д. При определении запаха сначала

устанавливают его характер, а затем интенсивность, которая оценивается по пятибалльной шкале. Характеристики запахов естественного происхождения приведены в табл. 8. В табл. 9 приведена характеристика вод по интенсивности запаха.

Таблица 8
Запахи естественного происхождения

Обозначение запаха	Характер запаха	Примерный род запаха
А	Ароматический	Огуречный, цветочный
Б	Болотный	Илистый, тинистый
Г	Гнилостный	Фекальный, сточный
Д	Древесный	Запах морской щепы, древесной коры
З	Землистый	Прелый, запах свежевспаханной земли, глинистый
П	Плесневый	Затхлый, застойный
Р	Рыбный	Запах рыбьего жира, рыбы
С	Сероводородный	Запах тухлых яиц
Т	Травянистый	Запах скошенной травы, сена
Н	Неопределенный	Запахи естественного происхождения, не подходящие под предыдущие определения

Таблица 9
Характеристика вод по интенсивности запаха

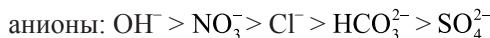
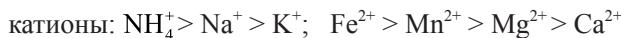
Интенсивность запаха, баллы	Характеристика	Описательные определения
0	Запаха нет	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но обнаруживаемый им, если указать на него
3	Заметный	Запах, легкообнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с недоверием
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду непригодной для питья
5	Очень сильный	Запах сильный настолько, что делает воду непригодной для питья

Вкус и привкус. Интенсивность вкуса определяется также по пятибалльной шкале. Различают четыре вида вкусов — соленый, горький, сладкий, кислый. Качественную характеристику оттенков вкусовых ощущений — привкуса — выражают описательно: рыбный, хлорный, горьковатый и т. д.

Наиболее распространенный соленый вкус воды чаще всего обусловлен растворенным в воде хлоридом натрия, горький — сульфатом магния, кислый — избытком свободного диоксида углерода. Порог вкусового восприятия соленых растворов характеризуется следующими концентрациями (в дистиллированной воде) (мг/дм³):

NaCl	—	165	MgSO ₄	—	250
CaCl ₂	—	470	CaSO ₄	—	70
MgCl ₂	—	135	MnSO ₄	—	15,7
MnCl ₂	—	1,8	FeSO ₄	—	1,6
FeCl ₂	—	0,35	NaHCO ₃	—	450

По силе воздействия на органы вкуса катионы и анионы можно выстроить в следующие ряды:



Цветность. Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гуминовых веществ и соединений трехвалентного железа. Гуминовые вещества представляют собой органические соединения, образующиеся в процессе химического и биохимического разложения остатков растений. Переходя из почвы в воду, эти вещества окрашивают ее в желтый или коричневый цвет в зависимости от их концентрации. Наибольшую цветность имеют природные поверхностные воды рек и озер, расположенных в зонах торфяных болот и заболоченных лесов, наименьшую — расположенных в лесостепных и степных зонах.

Характеристика природных вод по цветности приведена в табл. 10.

Таблица 10

Характеристика вод по цветности

Цветность	Единицы измерения, град. платиново-cobальтовой шкалы
Очень малая	До 25
Малая	Более 25 до 50
Средняя	Более 50 до 80
Высокая	Более 80 до 120
Очень высокая	Более 120

Цветность воды выражается в градусах платиново- cobальтовой шкалы и определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Температура. Температура воды в поверхностных источниках колеблется в течение года в очень широких пределах (от близкой к нулю до 25 °C, а иногда и выше). Подземные воды, в особенности артезианские, имеют практически постоянную температуру (8–12 °C).

Растворенные газы. В воде растворены содержащиеся в атмосфере газы N₂, O₂, CO₂, а также образующиеся в результате окислительных и биохимических процессов NH₃, CH₄, H₂S. Содержание кислорода и углекислоты даже в значительных количествах не ухудшает качество питьевой воды, но способствует коррозии металлических и бетонных поверхностей труб и оборудования. Присутствие сероводорода придает воде неприятный запах и также способствует протеканию коррозионных процессов.

Поступление кислорода в водоем происходит путем растворения его при контакте с воздухом (абсорбция), а также в результате фотосинтеза водными растениями. Содержание растворенного кислорода зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, ее минерализации и др. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/дм³. В артезианской воде кислород практически отсутствует.

Сероводород встречается в основном в подземных источниках, образуясь в результате восстановления и разложения некоторых минеральных солей (гипс, серный колчедан и др.). В поверхностных водах он практически не встречается, так как легко окисляется кислородом воздуха.

В табл. 11 приведены показатели растворимости газов в воде при парциальном давлении 0,1016 МПа в зависимости от температуры.

Таблица 11

Растворимость газов в воде при различной температуре

Газ	Температура воды, °C								
	Растворимость, % по массе								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
CO ₂	0,33	0,23	0,17	0,13	0,10	0,08	0,07	—	—
H ₂ S	0,66	0,54	0,44	0,35	0,28	—	—	—	—
SO ₂	—	13,3	9,4	7,2	5,5	4,3	3,1	2,1	—
Cl ₂	1,44	0,95	0,71	0,56	0,45	0,38	0,32	0,22	—
ClO ₂	2,70	6,01	8,70	—	—	—	—	—	—
HCl	45,7	43,4	41,9	40,2	38,7	37,3	35,9	—	—
NH ₃	40,7	40,5	34,5	28,7	23,5	18,6	—	—	—
O ₂	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1	20,9	19,5	17,6	17,0
O ₃	17,4	14,0	9,2	4,7	2,0	0,5	—	—	—
CH ₄	55,0	41,8	33,1	27,6	23,7	21,3	19,5	17,7	17,0
N ₂	23,3	18,3	15,1	12,8	11,0	9,6	8,2	5,1	—

Активная реакция (pН). Для большинства природных вод величина pH находится в пределах 6,5–8,5; причем pH поверхностных вод в связи с меньшим содержанием в них CO₂ обычно больше, чем величина pH подземных вод.

Величина pH — один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих

и коррозионных свойств при использовании ее в оборотных системах промышленных предприятий, для прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах.

Классификация вод по значениям рН приведена в табл. 12.

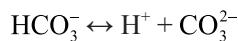
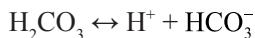
Таблица 12

Классификация вод по рН

Группа воды	Значения рН
Сильнокислая	До 3,0
Кислая	Более 3,0 до 5,0
Слабокислая	Более 5,0 до 6,5
Нейтральная	Более 6,5 до 7,5
Слабощелочная	Более 7,5 до 8,5
Щелочная	Более 8,5 до 9,5
Сильнощелочная	Более 9,5

Щелочность. Щелочность природных вод, как правило, определяется наличием карбонатов и гидрокарбонатов. Одним из источников этих ионов является угольная кислота. В природных водах угольная кислота может присутствовать в виде свободной углекислоты, под которой понимают сумму недиссоциированных молекул H_2CO_3 и CO_2 в виде полусвязанной углекислоты (HCO_3^-) и в виде связанной углекислоты (CO_3^{2-}). Часто углекислые соли составляют более половины общего количества солей, растворенных в природных водах. Обогащение этих вод углекислотой происходит вследствие химических и биохимических процессов, протекающих в грунтах и в воде при их соприкосновении.

Количественное соотношение между различными соединениями угольной кислоты определяется уравнениями диссоциации первой и второй ступени:



Таким образом, в природной воде могут одновременно присутствовать гидрокарбонат, карбонат-ионы и свободная углекислота. Концентрации углекислоты в этих формах взаимосвязаны и могут быть определены из констант диссоциации углекислоты по первой и второй ступеням:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-] \cdot f_1^2}{[H_2CO_3]},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_1 \cdot f_2}{[HCO_3^-] \cdot f_1},$$

где K_1 и K_2 — истинные константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням; f_1 и f_2 — коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов.

Константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням и отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации (pK) приведены в табл. 13.

Таблица 13

Константы диссоциации угольной кислоты

Температура воды, °C	$K_1 \cdot 10^{-7}$	pK_1	$K_1 \cdot 10^{-11}$	pK_1
0	2,65	6,579	2,36	10,625
10	3,43	6,464	3,24	10,420
20	4,15	6,381	4,20	10,377
25	4,45	6,352	4,69	10,329
30	4,71	6,327	5,13	10,290
40	5,06	6,298	6,03	10,220
60	5,02	6,299	7,20	10,143
80	4,21	6,379	7,55	10,122

При почленном делении этих уравнений можно получить выражение взаимосвязи различных форм угольной кислоты в виде

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_2 \cdot f_1^2}{K_1 \cdot f_2}.$$

Из уравнения следует, что соотношение между CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при данной температуре зависит от значения pH. Результаты расчета по уравнению приведены в табл. 14 и на рис. 1.

Таблица 14

**Соотношение различных форм угольной кислоты
в зависимости от pH**

Форма угольной кислоты	Содержание различных форм угольной кислоты в воде (%) при значении pH						
	5	6	7	8	9	9,5	10
CO_2	100	69	18	2,2	0,2	—	—
HCO_3^-	—	31	82	97,2	95,2	87	68
CO_3^{2-}	—	—	—	0,5	4,6	13	32

Из рисунка следует, что при $\text{pH} = 3,7\text{--}4,0$ вся находящаяся в воде углекислота представлена только диоксидом углерода CO_2 . По мере повышения pH доля CO_2 уменьшается и возрастает доля гидрокарбонатов. При $\text{pH} = 8,3\text{--}8,4$ практически вся углекислота находится в виде гидрокарбонатов (98 %), а на долю $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ приходится менее 2 %. При дальнейшем повышении величины pH (более 8,3) доля HCO_3^- ионов уменьшается, но растет доля карбонат-ионов CO_3^{2-} . При $\text{pH} \geq 12$ в растворе находятся только карбонаты.

В природных водах при $\text{pH} \approx 7$ содержатся свободная угольная кислота и гидрокарбонат-ионы, карбонатные ионы практически отсутствуют. При значениях $\text{pH} \geq 9$ угольная кислота полностью связана, свободная углекислота отсутствует.

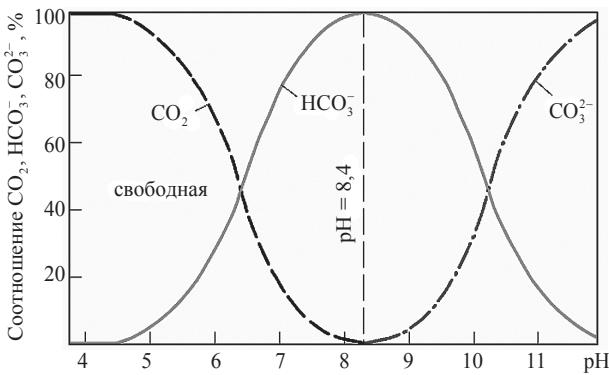
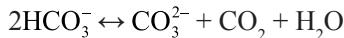


Рис. 1. График соотношения молярных концентраций различных форм угольной кислоты в зависимости от pH при 25 °C

Углекислые соединения обуславливают и такое свойство воды, как ее агрессивность, которая выражается в разрушающем действии на металлические и бетонные поверхности. Сущность этого явления заключается в следующем. Различные соединения угольной кислоты в воде находятся в динамическом равновесии:



Из уравнения следует что для поддержания в природной воде определенной концентрации HCO_3^- требуется эквивалентное этой концентрации количество свободной «равновесной углекислоты» CO_2 . Так как растворимость CO_2 зависит от температуры и парциального давления CO_2 в воздухе, контактирующем с водой, а также биохимических процессов, протекающих в природных водах при определенных условиях, содержание «равновесной углекислоты» может оказаться меньше или больше значения, соответствующего равновесному содержанию. Это приведет к смещению равновесия вправо или влево и вызовет изменение концентрации CO_3^{2-} по отношению к его равновесному значению. Система может оказаться неустойчивой, и в ней самопроизвольно начнут протекать процессы, приводящие к восстановлению равновесия,

сопровождающиеся выделением из воды твердой фазы CaCO_3 (при избытке CO_3^{2-}) или растворением твердой фазы CaCO_3 (недостаток по отношению к равновесному значению ионов CO_3^{2-}).

В присутствии ионов Ca^{2+} углекислотное равновесие выражается уравнением



Если содержание свободной углекислоты будет больше, чем соответствует состоянию равновесия, т. е.



то часть свободной углекислоты будет взаимодействовать с CaCO_3 и переводить его в более растворимый гидрокарбонат:



Воду, содержащую свободную углекислоту в концентрации, превышающей равновесную, называют агрессивной.

Когда содержание в воде свободной углекислоты меньше равновесного, т. е.



то гидрокарбонат-ионы разрушаются с образованием свободной углекислоты и CaCO_3 , который выпадает в осадок:



Вода называется условно стабильной, если содержание свободной углекислоты в ней будет равно равновесной концентрации.

Жесткость. Жесткость воды обусловлена наличием в воде ионов двухвалентных щелочноземельных металлов. Но общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других ионов и даже их суммы. Поэтому под общей жесткостью понимают суммарное количество ионов кальция и магния, складывающееся из значений карбонатной и некарбонатной жесткости. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая — наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов.

Жесткость речных вод обычно невысока, воды подземных источников имеют более высокую жесткость, чем поверхностные. По значению жесткости природные воды можно разделить на пять групп. Наименование групп и значения жесткости для каждой приведены в табл. 15.

Таблица 15

Классификация воды по жесткости

Группа воды	Жесткость, мг-экв/дм ³
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	Более 1,5 до 4,0
Средней жесткости	Более 4,0 до 8,0
Жесткая	Более 8,0 до 12,0
Очень жесткая	Более 12

Источником ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в природной воде являются залежи известняков, гипса, доломитов. В маломинерализованных водах содержится большое количество ионов Ca^{2+} . С увеличением степени минерализации содержание ионов Ca^{2+} уменьшается и редко превышает 1 г/дм³. Содержание ионов Mg^{2+} в минерализованных водах может достигать нескольких граммов, а в соленных озерах — нескольких десятков граммов на 1 дм³ воды.

Оксисляемость. Группа растворенных органических примесей — гуминовые кислоты и их соли (гуматы натрия, калия, аммония), часть аминокислот и белков, группа нерастворенных органических примесей — фульвокислоты, гуминовые кислоты и их соли (гуматы кальция, магния, железа), жиры, частицы различного происхождения, в том числе микроорганизмы, обуславливают окисляемость воды.

Органические вещества поступают в природную воду из почвенного и торфяного гумуса, в результате жизнедеятельности и разложения растительных и животных организмов, с бытовыми и промышленными сточными водами. Гуминовые и фульвокислоты

могут находиться в почве в свободном состоянии, в виде солей с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, комплексных и внутрикомплексных соединений с железом, алюминием, марганцем, медью, в виде адсорбционных органо-минеральных соединений. Поставщиками органических веществ в природную воду могут служить наземная растительность, высшие водные растения, фитопланктон, которые выделяют бесцветные или окрашенные, без запаха или с запахом вещества, часть из которых превращается в гумусовые соединения.

Окисляемостью называется величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях.

Существует несколько видов окисляемости: перманганатная, бихроматная, йодатная, цериевая (методики определения двух последних применяются редко).

Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству реагента, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды.

Окислители могут действовать и на неорганические примеси, например, на ионы Fe^{2+} , S^{2-} , NO_2^- , но соотношение между этими ионами и органическими примесями в поверхностных водах существенно сдвинуто в сторону органических примесей. В подземных (артезианских) водах это соотношение обратное, т. е. органических примесей гораздо меньше, чем указанных ионов.

Для природных малозагрязненных вод рекомендуется определять перманганатную окисляемость; в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (ХПК), она дает более правильное представление о содержании в воде органических веществ, поскольку при определении ХПК окисляется около 90 % органических примесей, а при определении перманганатной окисляемости 30–50 %.

Характеристика вод по перманганатной окисляемости приведена в табл. 16, по бихроматной окисляемости — в табл. 17.

Таблица 16

Характеристика вод по перманганатной окисляемости

Величина окисляемости	Значение окисляемости, мг/дм ³
Очень малая	До 4
Малая	Более 4 до 8
Средняя	Более 8 до 12
Высокая	Более 12 до 20
Очень высокая	Более 20

Таблица 17

Характеристика вод по бихроматной окисляемости

Степень загрязнения	ХПК, мг О ₂ /дм ³
Очень чистая	1
Чистая	0
Умеренно загрязненная	3
Загрязненная	4
Грязная	5–15
Очень грязная	Более 15

Содержание хлоридов и сульфатов. Хлориды по общему содержанию в природных водах занимают первое место среди анионов. Содержание их в литре колеблется от десятых долей до тысячи и более миллиграммов. Это преобладающие анионы в водах с высокой степенью минерализации. В природных водах Cl⁻ ионы появляются в результате растворения пород, содержащих хлориды.

Сульфаты содержатся почти во всех природных водах. Концентрация их в литре — от нескольких десятков до тысячи миллиграммов. Ионы SO₄²⁻ поступают в природные воды при растворении гипсовых пород, мирабилита, в результате окисления сероводорода, свободной серы и сульфидов. В сильноминерализованных водах содержание сульфат-иона меньше, в слабоминерализованных — обычно больше.

Содержание кремниевой кислоты. Кремниевая кислота находится в природной воде в основном в недиссоцииированном состоянии, так как диссоциация ее начинается при значениях $\text{pH} > 8$. Ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот с общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Это могут быть метакремниевая ($x = 1$, $y = 1$), ортокремниевая ($x = 1$, $y = 2$) и поликремниевая ($x > 1$) кислоты. Содержание кремниевой кислоты в воде существенно зависит от ионного состава воды. Так, присутствие в воде ионов кальция и магния приводит к образованию малорастворимых силикатов, что снижает концентрацию кремниевой кислоты. Кремниевые кислоты практически нерастворимы в природной воде и образуют в ней коллоидные растворы. При $\text{pH} > 8$ часть кремниевых кислот существует в воде в истинно растворенном состоянии, причем с повышением pH степень их диссоциации возрастает.

При многообразии форм кремниевой кислоты в воде целесообразно не идентифицировать их, а определять в виде суммарного кремнесодержания, которое в поверхностных водах составляет от 1 до 30 мг/дм³.

Содержание железа. Железо практически всегда присутствует в поверхностных и подземных водах, концентрация его зависит от геологического строения и гидрогеологических условий бассейна. При сравнительно небольших концентрациях железа в природных водах наблюдается многообразие форм его содержания. Оно может находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, входить в состав минеральных и органических соединений. В подземных водах преобладают соединения двухвалентного железа $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2, \text{FeSO}_4]$, образующиеся при растворении железосодержащих пород. Эта форма содержания железа устойчива в присутствии растворенного CO_2 и в отсутствие кислорода. При выходе подземных вод на поверхность наблюдается окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} , сопровождающееся гидролизом солей трехвалентного железа до труднорастворимого основания Fe(OH)_3 :



Гидроокись Fe(OH)_3 может содержаться в поверхностных водах в виде коллоидного раствора, но под влиянием растворенных электролитов она коагулирует. Поэтому содержание железа в поверхностных водах незначительно (сотые или десятые доли миллиграмма на 1 дм³).

Воды северных районов (болотистые) содержат органические формы железа — гуматы, обусловливающие их цветность.

Содержание соединений азота. Азот в природной воде содержится в виде органических и неорганических соединений. Органический азот представлен сложными соединениями белковой природы и их промежуточными продуктами расщепления, образующими в воде коллоидный раствор. Неорганические формы азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) находятся в истинно растворенном состоянии и могут переходить друг в друга. Нитраты содержатся главным образом в поверхностных водах (до 0,001–0,003 мг/дм³), нитриты — в артезианских (десятые доли мг/дм³).

Главный источник азота в природных водах — белковые соединения растительного и животного происхождения. Образующиеся в результате биохимического расщепления белков аминокислоты подвергаются дезаминированию, т. е. распадаются, образуя аммиак. Ионы NH_4^+ , образующиеся при гидролизе аммиака, неустойчивы и под воздействием физико-химических и биохимических процессов переходят в другие формы азота.

В речной воде содержание азота аммонийных солей колеблется от 0 до 1 мг/дм³ в зависимости от степени ее загрязненности.

При оценке качества природной воды кроме основных физических и химических показателей определяется ее *биологическая и бактериологическая загрязненность*.

Биологическая загрязненность. Микронаселение природных вод чрезвычайно разнообразно. Его качественный и количественный состав определяется в первую очередь составом воды. Природные воды всегда содержат то или иное количество органических и минеральных веществ, которые могут быть использованы микроорганизмами в качестве источника питания. Микробный состав воды различных водоемов подвержен значительным колебаниям.

Особенностью состава воды открытых водоемов является изменение его по сезонам года, сопровождающееся изменениями в количественном и видовом разнообразии микронаселения. Бактериальная загрязненность поверхностных источников обусловлена главным образом поступлением в водоемы поверхностного стока, содержащего органические, минеральные вещества и микроорганизмы, смываемые с площади водосбора, сточных вод; заселенностью прибрежных участков. Полоса воды ближе к середине рек, особенно крупных, содержит значительно меньше микроорганизмов, чем у берегов, так как при удалении от берега содержание органических веществ в воде снижается. В прибрежных зонах водоемов со стоячей водой количество микроорганизмов также всегда больше, чем в удаленных от берега местах. Меняется число микроорганизмов и по вертикали от поверхности ко дну водоема. Наибольшее их число находится на слой воды, расположенный на глубине 5–20 м. Речной ил гораздо богаче бактериями, чем вода. В 1 г сухого речного ила содержится обычно от нескольких сотен миллионов до 2–3 млрд микробных клеток. Недостаток кислорода в грунте водоема способствует развитию преимущественно анаэробных бактерий, получающих необходимую для жизнедеятельности энергию путем процесса брожения. Особенно много здесь бактерий, сбраживающих растительные остатки с образованием метана и водорода.

Подземные воды содержат значительно меньше микроорганизмов, чем воды открытых водоемов, хотя количество и состав их также изменяется в зависимости от глубины залегания водоносного слоя и характера грунта. Для глубоко залегающих артезианских вод характерно почти полное отсутствие бактерий вследствие защищенности водоносного слоя от контакта с лежащими выше горизонтами. Сравнительно малое содержание микроорганизмов в подземных водах объясняется тем, что при своем образовании вода просачивается через толстые слои грунта и подвергается фильтрации, в результате чего значительная часть микроорганизмов остается в фильтрующем слое. И хотя в такой воде все же содержатся

отдельные группы микроорганизмов, из-за недостатка органических веществ они не могут размножаться. Однако в некоторых случаях даже глубокое залегание водоносного слоя не обеспечивает чистоту подземной воды вследствие слабой фильтрующей способности грунта.

Гидрофлора водоемов определяется присутствием макро- и микрофитов. К первым относится высшая водная растительность, ко вторым — водоросли (фитопланктон и фитобентос). В результате процесса фотосинтеза увеличивается содержание растворенного в воде кислорода, снижается концентрация свободной углекислоты, БПК и содержания аммонийных солей. Одновременно происходит возрастание нитритов, нитратов и окисляемости.

Все микроорганизмы, которые могут служить показателями загрязнения воды, делятся на катаробов и сапробов.

Катаробами называют микроорганизмы, населяющие чистые ключевые воды, сапробами — микроорганизмы, находящиеся во всех пресных водах с разной загрязненностью.

Сапробные микроорганизмы разделяют:

- на полисапробные, живущие в очень загрязненных водах, составляющих полисапробную зону;
- мезасапробные, живущие в более чистых мезасапробных зонах водоема;
- олигосапробные, находящиеся в наименее загрязненных водах, образующих олигосапробную зону.

В зависимости от места обитания все водные организмы делятся на две основные группы: обитающие в толще воды и обитающие на дне водоема. Первая группа подразделяется на планктон, нектон и нейстон, вторая — на бентос.

Планктон истинный представлен водорослями, веслоногими, ветвистоусыми, ракообразными, коловратками и др.; планктон ложный — мертвыми организмами, древесиной, углем, обрывками тканей, кожи и др.; нектон — рыбами, головоногими моллюсками и др.; нейстон — жгутиковыми и простейшими.

Бентос представлен разными организмами — прикрепленными, закапывающимися, свободно лежащими на дне и др.

Поверхностные источники водоснабжения характеризуются данными гидробиологических наблюдений. Микроскопированием пробы воды определяется число клеток фито- и зоопланктона. Эти показатели существенно изменяются по сезонам — как по количеству организмов, так и по их видовому разнообразию. В весенне-летний период интенсивного развития водорослей содержание фитопланктона в поверхностных водах может достигать 50 тыс. клеток в 1 мл. Летом зоопланктон отличается большим разнообразием и представлен низшими ракообразными, коловратками, личинками моллюска дрейссены. В воде могут оказаться и бентосные организмы: черви, личинки насекомых. В зимний период в воде встречаются в основном низшие ракообразные. Число организмов зоопланктона обычно выражают числом экземпляров в 1 м³ воды.

В воде природных источников встречаются также организмы, видимые невооруженным глазом. Их число оценивают также числом экземпляров в 1 м³ воды. Для рек средней полосы европейской части нашей страны концентрация зоопланктона составляет 100–10 000 экз. в 1 м³ воды.

Природные воды подразделяют на классы чистоты по индексу сапробности (S) .

Под сапробностью понимают комплекс физиологических свойств данного организма, обуславливающий его способность развиваться в воде, загрязненной органическими веществами с некоторой степенью разложения. Индекс сапробности рассчитывают исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов, представленных в различных водных сообществах.

В табл. 18 приведены классы чистоты воды в зависимости от значения индекса S воды. Уровень загрязненности и класс качества водных объектов установлен в зависимости от микробиологических показателей.

Таблица 18

Оценка качества воды по индексу сапробности

Значение индекса S	Номер класса чистоты воды	Характеристика класса чистоты	Наименование зоны
Менее 0,5	1	Очень чистая	Ксеносапробная
Более 0,5 до 1,5	2	Чистая	Олигосапробная
Более 1,5 до 2,5	3	Умеренно загрязненная	α -Мезасапробная
Более 2,5 до 3,5	4	Тяжело загрязненная	β -Мезасапробная
Более 3,5 до 4,0	5	Очень загрязненная	Полисапробная
Более 4,0	6	Очень грязная	>>

Бактериальная загрязненность. Степень бактериальной загрязненности воды определяется наличием патогенных микроорганизмов. С позиций санитарной микробиологии оценка качества воды проводится с целью определения ее санитарно-эпидемиологической опасности или безопасности для здоровья человека. Вода играет важную роль в передаче возбудителей многих инфекций, главным образом кишечных. Через воду получают распространение такие заболевания, как брюшной тиф, дизентерия, холера, инфекционный гепатит и др.

Прямое количественное определение возбудителей всех инфекций для контроля качества воды неосуществимо в связи с многообразием их видов и трудоемкостью анализа. Поэтому в практической санитарной микробиологии прибегают к косвенным методам, позволяющим определить потенциальную возможность заражения воды патогенными микроорганизмами. Санитарно-бактериологическая оценка качества воды основана на определении двух основных показателей — общего микробного числа и числа бактерий группы *Coli*. Первый показатель дает представление об общей загрязненности аэробными сапрофитами и определяется методом посева на стандартную среду — мясопептонный агар. Аэробные сапрофиты составляют только часть общего числа микроорганизмов, но являются важным санитарным

показателем качества воды, так как между степенью загрязнения ее органическими веществами и общим микробным числом существует прямая зависимость. Кроме того, полагают, что чем выше общее микробное число, тем больше вероятность присутствия в воде патогенных микроорганизмов. В природных водах этот показатель изменяется в очень широких пределах для различных водоемов и по сезонам года для одного и того же водоема. В чистых водоемах число аэробных сапрофитов может исчисляться десятками или сотнями, а в загрязненных и грязных водоемах составлять десятки тысяч и миллионы.

Бактерии группы *Coli* относятся к семейству энтеробактерий. Это неспороносные палочки, факультативные анаэробы, сбраживающие лактозу и глюкозу при температуре 37 °C с образованием кислоты и газа и не обладающие оксидазной активностью. Они являются постоянными обитателями кишечника человека и животных; постоянно в большом количестве выделяются во внешнюю среду; дольше, чем патогенные микроорганизмы, сохраняют жизнеспособность в этой среде; более устойчивы к действию хлора, чем возбудители большинства инфекций. Именно эти свойства бактерий группы *Coli* обусловили возможность их использования в качестве санитарно-показательных микроорганизмов.

Анализ чистой природной воды проводят после предварительного концентрирования воды на мембранных фильтрах. Результаты выражают в виде коли-индекса — числа бактерий в 1 дм³ воды. Иногда производят пересчет и определяют коли-титр — наименьший объем воды в 1 см³, содержащий одну кишечную палочку. Таким образом,

$$K - T = \frac{1000}{K - I}.$$

Допустимое значение коли-индекса воды источников водоснабжения зависит от предполагаемого метода ее обработки. Если намечается только хлорирование, то коли-индекс воды в источнике не должен превышать 1000, при полной очистке воды — 10 000.

2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Качество питьевых и природных вод оценивается комплексом химических, физических и санитарно-бактериологических показателей, определяемых соответствующими анализами.

Химический анализ воды включает в себя элементы качественного и количественного анализа. Цель качественного анализа заключается в обнаружении отдельных ионов или соединений, содержащихся в исследуемой воде. В качественном анализе используются химические реакции, сопровождающиеся определенным внешним эффектом: образованием труднорастворимого соединения, изменением окраски раствора, выделением газа.

Количественный анализ позволяет установить количественное содержание отдельных компонентов в воде. При количественном определении находят весовое или объемное содержание растворенного вещества в определенном объеме или массе раствора. Методы количественного анализа делятся на весовой, объемный, колориметрический и электрометрический.

2.1. Весовой анализ

Концентрацию отдельных растворенных компонентов природных вод можно определить, переводя их в труднорастворимые соединения. Получающийся осадок фильтруют, высушивают, прокаливают и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Для фильтрования образующихся осадков обычно используют «беззольные» бумажные фильтры, которые изготавливают из высококачественной целлюлозы. В зависимости от структуры осадка используют фильтры различной плотности. Выпускают фильтры серии красная, желтая, зеленая, белая, синяя лента диаметром от

5,5 до 18,0 см. Области применения бумажных фильтров в зависимости от их серии приведены в табл. 19.

Таблица 19

Характеристики бумажных фильтров

Маркировка фильтра	Скорость фильтрования	Характеристика фильтра	Область применения
Красная лента	Быстрая	Обеззоленный	Отделение от раствора творожистых и крупнокристаллических осадков
Белая лента	Средняя	>>	Отделение среднезернистых осадков
Синяя лента	Медленная	>>	Отделение мелкокристаллических осадков
Зеленая лента	Очень медленная	>>	Отделение мелкодисперсных осадков
Желтая лента	Очень быстрая	>>	Отделение масло- и жиропродуктов

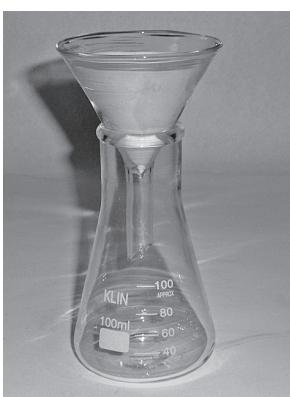


Рис. 2. Правильно сложенный и вложенный в воронку фильтр

Осадок, задержанный на фильтрах, высушивают при температуре 105–110 °C в бюксах, которые помещают в сушильный шкаф; прокаливают при температуре 600 °C в тиглях, помещенных в муфельную печь.

При весовом анализе используют следующую химическую посуду:

— воронки, в них помещают сложенный вчетверо и расправлений фильтр. Размер фильтра подбирают по объему осадка, объем жидкости значения не имеет. Фильтр перегибают по диаметру пополам, полученный полу-круг сгибают пополам еще раз. Отделяют один слой и вставляют фильтр в чистую сухую воронку (рис. 2). Фильтр должен плотно прикасаться к стенкам воронки, края фильтра должны быть

ниже края воронки на 5–10 мм. Перед началом фильтрования фильтр смачивают дистиллированной водой;

- б ю к с ы — тонкослойные стеклянные емкости различной вместимости, предназначены для взвешивания. При точных исследованиях обычно используют бюксы с притертыми крышками (рис. 3);



Рис. 3. Бюксы с притертыми крышками

- ф а р ф о р о в ы е ч а ш к и, служат для выпаривания растворов на водяной бане (рис. 4). Чашки могут иметь различную вместимость и диаметр от 3–4 до 50 см. Внутри чашки обязательно должны быть покрыты глазурью;



Рис. 4. Фарфоровые чашки

- т и г л и — сосуды из огнеупорного материала, служащие для прокаливания в муфельной печи при высоких температурах (рис. 5). По окончании прокаливания тигель охлаждают на воздухе и только затем помещают в эксикатор.



Рис. 5. Фарфоровые тигли

Размеры тиглей для прокаливания приведены в табл. 20;

Таблица 20

Размеры выпускаемых тиглей

Номер тигля	Вместимость, см ³	Диаметр, мм	Высота, мм
1	2,0	20	15
2	5,0	26	20
3	11,0	34	25
4	23,0	43	33
5	51,0	26	42
6	126,0	72	54



Рис. 6. Эксикатор

— эксикатор — сосуд, изготовленный из толстого стекла с пришлифованной крышкой, в котором поддерживается определенная влажность воздуха (обычно близкая к нулю) (рис. 6). Плоскость соединения эксикатора с крышкой для достижения герметичности смазывают специальной смазкой, на дно помещают гигроскопическое вещество для осушения (прокаленный хлорид кальция). Открывают и закрывают эксикатор, сдвигая, а не поднимая крышку. Снятую крышку кладут на стол пришлифованной

частью вверх. При переносе эксикатора его берут обеими руками, прижимая крышку.

Эксикаторы используют при гравиметрическом анализе для медленного охлаждения веществ, стеклянной и фарфоровой посуды, когда важно не допустить их насыщения неопределенным количеством воды из воздуха.

Весовой анализ — один из самых точных. При изучении показателей качества воды он применяется для определения плотного, сухого остатков, взвешенных веществ, мутности, содержания сульфатов, магния и др.

2.2. Объемный анализ

Объемный метод количественного анализа основан на точном измерении объемов реагирующих веществ, концентрация одного из которых известна. Растворы с точно установленной концентрацией называют титрованными.

Процесс прибавления стандартного титрованного раствора к раствору исследуемого вещества называется титрованием. Титрование ведется до достижения точки эквивалентности, т. е. до того момента, когда количество прибавленного стандартного раствора будет эквивалентно количеству определяемого вещества согласно уравнению реакции. Точная фиксация точки эквивалентности является необходимым условием объемного анализа. Для достижения этой цели используют реакции, окончание которых характеризуется определенными внешними признаками — изменением окраски, образованием осадка.

Часто для фиксации точки эквивалентности употребляют специальные вещества, изменяющие цвет с изменением концентрации исследуемого иона. Такие вещества называются индикаторами. Обязательное условие применения индикатора — точное совпадение изменения его окраски с точкой эквивалентности. Чтобы легче уловить момент изменения окраски титруемого раствора (точку эквивалентности), его титруют на белом фоне (на подставку штатива помещают лист белой бумаги). Однако в ряде случаев истинная

точка эквивалентности не регистрируется из-за того, что аналитическая реакция в той или иной мере обратима, а также потому, что конечная точка титрования (т. е. изменение цвета индикатора) не совпадает абсолютно с точкой эквивалентности. Поэтому вводят поправочные коэффициенты, которые вычисляют на основании данных, полученных при титровании в тех же условиях растворов с точно известным содержанием определяемого вещества.

Часто для приготовления точных растворов различных веществ (кислоты, основания, соли) используют фиксаналы. Фиксаналы представляют собой точно отвшенную массу вещества или его раствора, запаянного в стеклянную ампулу (рис. 7). На каждой ампуле имеется штемпель или этикетка с обозначением формулы находящегося в ней вещества и его количества — 0,1 или 0,01 г-экв. При количественном перенесении содержимого ампулы в мерную колбу и разбавлении его до 1 дм³ получают точно 0,1 или 0,01 нормальный раствор.



Рис. 7. Ампула с фиксаналом

Для приготовления раствора из фиксанала вначале удаляют этикетку или смывают надпись на ампуле и протирают ее фильтровальной бумагой. В мерную колбу вместимостью 1 л вставляют воронку с расположенным в ней стеклянным бойком (обычно прикладывается к каждой коробке фиксанала), острый конец которого должен быть обращен вверх. Дно ампулы разбивают осторожным ударом об острый конец бойка, после чего пробивают боковое или верхнее углубление ампулы вторым бойком и дают содержимому вытечь или высыпаться (осторожным встряхиванием) в колбу. Не изменения положения ампулы, ее тщательно промывают дистиллированной водой. Для промывания

рекомендуется употреблять четырех-пятикратное (по емкости ампулы) количество воды.

Основные методы титрования могут быть разбиты на несколько групп. Простейший прием титrimетрического анализа — прямое титрование, когда к определенному объему раствора анализируемого вещества добавляют из бюретки стандартный раствор реагента с известным титром до достижения точки эквивалентности. Зная титр раствора и его объем, пошедший на титрование, по уравнению реакции можно рассчитать количество анализируемого вещества, содержащегося в исследуемой пробе, объем которой также известен. Примерами прямого титрования могут служить определения концентраций кислот и щелочей.

В некоторых случаях используют метод обратного титрования (титрования по остатку). Для этого к определенному объему раствора добавляют точно измеренный объем раствора реагента с известным титром, взятый в избытке. Избыток не вступившего в реакцию реагента оттитровывают вспомогательным титрантом точно известной концентрации. Зная общее количество основного реагента и количество его, не вошедшее в реакцию, рассчитывают содержание исследуемого вещества в пробе.

Сущность метода косвенного титрования заключается в том, что к определяемому веществу прибавляют вспомогательный реагент. Это приводит к образованию эквивалентного количества нового вещества, которое и оттитровывается затем стандартным раствором основного реагента.

Согласно правилу эквивалентности вещества вступают друг с другом в химические реакции в строго определенных весовых количествах, соответствующих их эквивалентам, т. е. один грамм-эквивалент одного вещества реагирует с одним грамм-эквивалентом другого. Это правило имеет определяющее значение в объемном анализе, им руководствуются при расчете результатов анализа.

Так как вещества реагируют между собой в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам, то наиболее удобной формой выражения концентрации растворов в объемном анализе

является нормальная. Число грамм-эквивалентов определяют по формуле

$$n = \frac{H \cdot V}{1000} = \frac{a}{\mathcal{E}} \cdot \frac{T \cdot V}{\mathcal{E}},$$

где n — число грамм-эквивалентов растворенного вещества; H — нормальность раствора, г-экв/дм³; V — объем раствора, мл; a — количество растворенного вещества, г; \mathcal{E} — эквивалент растворенного вещества; T — титр раствора, г/см³.

Растворы одинаковой нормальности реагируют между собой равными объемами. В случае неравенства нормальностей объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны нормальным концентрациям.

Если обозначить объем и нормальную концентрацию одного раствора через V_1 и H_1 , а объем и концентрацию второго раствора через V_2 и H_2 , то можно записать

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_1}{H_2}.$$

Зная нормальную концентрацию H_1 и объемы V_1 и V_2 , можно вычислить нормальность H_2 :

$$H_2 = \frac{V_1 \cdot H_1}{V_2}.$$

Если нужно выразить концентрацию в миллиграмм-эквивалентах (C_2), то формула приобретает вид

$$C_2 = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot 1000}{V_2}.$$

Если найденный результат необходимо вычислить в весовой форме, то в приведенную выше формулу вводят эквивалент \mathcal{E} :

$$C_2 = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V_2}.$$

Концентрацию рабочего раствора можно выражать через титр (T) по рабочему или определяемому веществу. Титр по рабочему веществу соответствует количеству граммов вещества, содержащегося в 1 мл рабочего раствора. Например, если $T_{\text{NaOH}} = 0,004$, то это означает, что в 1 мл раствора содержится 0,004 г NaOH. Титр по определяемому веществу показывает количество граммов определяемого вещества, соответствующее 1 мл рабочего раствора. Например, титр 0,1 Н раствора соляной кислоты по NaOH равен 0,004 г/см³. Это означает, что 1 мл 0,1 Н соляной кислоты вступает в реакцию с 0,004 г едкого натра.

Между титром раствора и показателем его нормальности существует следующая зависимость:

$$T = \frac{\mathcal{E} \cdot H}{1000}.$$

Одним из непременных условий получения правильных результатов в объемном анализе является точное отмеривание необходимых объемов растворов при их приготовлении и проведении процесса титрования.

Поэтому для выполнения работ в объемном анализе используется мерная посуда.

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов строго определенной концентрации путем растворения точной навески вещества в дистиллированной воде или другом растворителе либо путем разбавления точно измеренного объема раствора раствором более высокой концентрации. Мерная колба представляет собой плоскодонный стеклянnyй сосуд с длинным узким горлом (рис. 8). Узкое горло колбы обеспечивает более точное измерение объема. На колбе указывают ее емкость и температуру, при которой эта емкость измерена.



Рис. 8. Мерные колбы

Для приготовления раствора точной концентрации навеску вещества через воронку пересыпают в мерную колбу, которую предварительно заполняют на 2/3 или 1/2 растворителем. Содержимое колбы перемешивают врацательными движениями до полного растворения вещества и доводят уровень раствора до метки. Последние 1–2 мл растворителя прибавляют по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не будет сливаться с линией метки. Доведя объем раствора до метки, колбу плотно закрывают пробкой и перемешивают раствор многократным перевертыванием и встряхиванием.

Мерные колбы изготавливают вместимостью 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл. Они имеют пришлифованные стеклянные пробки либо закрываются резиновыми пробками.

Пипетки предназначены для отмеривания небольших объемов растворов и перенесения точного объема раствора из одной емкости в другую. Пипетки бывают двух видов: цилиндрические и с расширением вместимостью от 1 до 200 мл. Цилиндрическая пипетка представляет собой узкий стеклянный цилиндр с делениями вместимостью от 1 до 25 мл с градуировкой шкалы 0,1 или 0,01 мл. Пипетка с расширением представляет собой узкую стеклянную трубку с расширением в средней части. На верхней части пипетки имеется круговая метка, до которой полагается заполнять пипетку раствором, чтобы получить объем, соответствующий ее емкости. Пипетки с расширением более точные, чем цилиндрические.

Перед употреблением пипетку промывают дистиллированной водой, затем исследуемым раствором. Для отбора жидкости пипетку берут правой рукой за верхнюю часть и погружают ее нижний конец в раствор. С помощью резиновой груши всасывают жидкость немного выше метки, верхний конец плотно зажимают указательным пальцем, чтобы жидкость из пипетки не вытекала. Пипетку держат так, чтобы кольцевая метка находилась на уровне глаз (рис. 9). Слегка ослабляя палец, медленно, по каплям сливают избыток жидкости до совпадения мениска с меткой и снова, усиливая нажим пальца, закрывают отверстие пипетки. Затем переносят

содержимое пипетки в приготовленную колбу, убирают указательный палец и дают жидкости свободно вытечь. Для выливания раствора из пипетки кончик ее прислоняют к стенке колбы, пипетку при этом держат вертикально. Когда раствор из пипетки переливается в колбу, ее вынимают, при этом не встряхивают и не выдувают последнюю каплю, удерживаемую капиллярными силами. Пипетки калибруют на выливание: объем свободно вытекающей жидкости, предварительно набранной в пипетку до метки, равен ее номинальному объему.

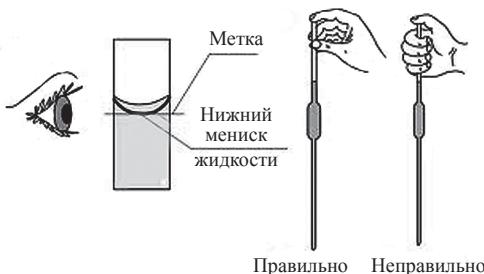


Рис. 9. Правильное положение пипетки

Бюретки предназначены для измерения объема вылитой из них жидкости, поэтому они калиброваны на выливание. Бюретка представляет собой длинную цилиндрическую стеклянную трубку, градуированную по длине на миллилитры и их десятые доли. Нижний конец бюретки снабжен стеклянным краником или резиновой трубкой со стеклянным шариком и стеклянным носиком (рис. 10).

Бюретки используют главным образом для титрования. Обычно используют бюретки емкостью 25 и 50 мл. Перед титрованием бюретку тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают рабочим раствором.

Для работы бюретку укрепляют в лапке штатива. Наполняют бюретку раствором через

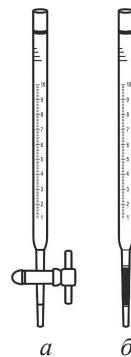


Рис. 10. Виды бюреток:

a — бюретка с краником; *b* — бюретка с резиновой трубкой

небольшую чистую и сухую воронку, которую убирают после наполнения. Раствор титранта должен быть на 2–3 см выше отметки «0», носик burette должен быть заполнен. После этого выпускают через затвор по каплям титрант до тех пор, пока нижний край мениска раствора не коснется нулевой отметки burette.

Исследуемый раствор при титровании помещают в плоскодонные конические колбы. Размер колбы подбирают так, чтобы объем жидкости в конце титрования был не более половины объема колбы. Кончик burette не должен находиться слишком высоко над колбой или опускаться слишком низко.

Во время титрования кранник или шарик регулируют левой рукой, а колбу держат в правой. Для равномерного распределения реактива в исследуемом растворе содержимое перемешивают энергичными вращательными движениями, держа колбу за верхнюю, суженную часть. Вблизи конечной точки титрования раствор из burette прибавляют по каплям. Если при титровании наступает момент, когда сложно определить точку эквивалентности, записывают показания, прибавляют еще одну каплю раствора и наблюдают, происходит ли заметное изменение в окраске раствора. Если из одной burette производится несколько титрований подряд, то необходимо каждый раз доводить уровень жидкости в burette до нулевого значения.

При выполнении работ с использованием burette необходимо выполнять следующие правила:

- положение burette в штативе должно быть строго вертикальным;
- перед каждым новым титрованием burette заполняют до верхнего нулевого значения;
- кончик burette ниже крана или стеклянного шарика должен быть полностью заполнен раствором;
- в момент отсчета показаний burette глаза должны находиться на уровне мениска. Объем бесцветных или слабоокрашенных растворов отсчитывают по нижней части мениска, объем непрозрачных и густоокрашенных — по верхней;

- при титровании выливать жидкость из бюретки следует медленно, по каплям, а не струей. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать вместимость бюретки;
- после окончания работы раствор выливают из бюретки. Для промывания бюретку дважды наполняют дистиллированной водой и сливают ее.

Методы объемного анализа основаны на использовании различных химических реакций. Важнейшими из них являются реакции нейтрализации, окислительно-восстановительные, осаждения, комплексообразования, замещения, присоединения, конденсации. К реакциям, применяемым в объемном анализе, предъявляется ряд определенных требований:

- вещества, вступающие во взаимодействие, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрических);
- реакции между титрантом и определяемым веществом должны протекать быстро и практически до конца;
- примеси в исследуемом веществе и растворитель не должны мешать определению;
- точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно;
- титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, искажающими результат анализа.

В зависимости от типа реакции, которая протекает при титровании, выделяют следующие методы объемного анализа.

Нейтрализация. В основе метода лежит реакция нейтрализации



Метод нейтрализации используют для количественного определения кислот и щелочей. При помощи этого метода проводят также ряд других объемных определений, связанных с реакцией нейтрализации, например, определение солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами и наоборот, или солей аммония.

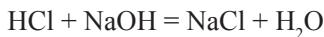
При количественном определении кислот рабочим раствором является раствор щелочи NaOH или KOH . Приготовить титрованный раствор щелочи по навеске невозможно, так как щелочь не отвечает требованиям, предъявляемым к веществам, из которых можно готовить растворы точной концентрации по точно взятой навеске. Кроме того, растворы щелочей довольно быстро меняют свой титр, поэтому титр этих рабочих растворов устанавливают. Для установления титра раствора щелочи служит щавелевая ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) или янтарная ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$) кислоты. Часто в качестве раствора для определения титра в лабораторной практике употребляют 0,1 Н раствор кислоты, приготовленный из фиксанала.

При количественном определении щелочи рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно HCl или H_2SO_4). Приготовить титрованный раствор кислоты исходя из концентрированной кислоты невозможно. Поэтому рабочие растворы кислот готовят из фиксаналов. Титр раствора кислот не меняется довольно продолжительное время.

Если титровать раствор любой кислоты раствором щелочи, то происходит связывание ионов водорода кислоты ионами гидроксила и концентрация ионов H^+ постепенно уменьшается, а pH раствора возрастает. При определенном значении pH достигается точка эквивалентности и титрование должно быть закончено. При титровании раствора щелочи раствором кислоты связываются ионы OH^- и pH раствора уменьшается.

Однако величина pH в точке эквивалентности не во всех случаях имеет одно и то же значение, она зависит от природы реагирующей кислоты и основания.

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием образуется слабый электролит — вода:



Реакция доходит практически до конца. Образующаяся при реакции соль гидролизу не подвергается, и раствор имеет нейтральную реакцию. Следовательно, при титровании сильной

кислоты сильной щелочью и наоборот среда раствора в точке эквивалентности будет нейтральной.

При титровании сильной щелочью слабой кислоты или сильной кислотой слабого основания реакция нейтрализации будет обратимой и до конца не дойдет. Титрование закончится в первом случае при $\text{pH} > 7$, а во втором — при $\text{pH} < 7$.

Таким образом, точка эквивалентности при методе нейтрализации совпадает с точкой нейтральности только при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием, в остальных случаях титрование заканчивается при различных значениях pH.

Для установления точки эквивалентности используют индикаторы, изменяющие окраску в определенной области pH:

- метиловый оранжевый — область перехода окраски при $\text{pH} = 3,1\text{--}4,4$. Переход окраски от красной к желтой;
- метиловый красный — область перехода окраски при $\text{pH} = 4,2\text{--}6,2$. Переход окраски от красной к желтой;
- фенолфталеин — область перехода окраски при $\text{pH} = 8,2\text{--}10,0$. Переход окраски от красной к бесцветной.

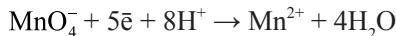
Метод нейтрализации используют для определения кислотности, щелочности, карбонатной и устранимой жесткости, содержания различных форм угольной кислоты в воде.

Окислительно-восстановительные методы. При использовании окислительно-восстановительных методов применяют окислительно-восстановительные реакции, в процессе которых исследуемое вещество количественно переводят в окисленную или восстановленную форму. Количество исследуемого вещества вычисляют по известной концентрации рабочего раствора и его объему, израсходованному на титрование определенного объема исследуемого раствора.

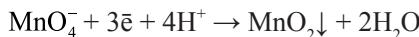
При анализе воды используют окислительно-восстановительные реакции, в которых принимают участие перманганат калия (KMnO_4), бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), свободный йод (I_2), йодид калия (KI).

Существуют следующие основные окислительно-восстановительные методы анализа.

Перманганатометрия. Метод основан на использовании в качестве окислителя марганцевокислого калия (перманганата калия). Окислительная способность перманганата зависит от реакции среды, в которой протекает процесс окисления-восстановления. Перманганат-ион, являясь окислителем, может восстанавливаться до иона двухвалентного марганца Mn^{2+} , до диоксида марганца MnO_2 или манганата калия K_2MnO_4 . В кислой среде, создаваемой серной кислотой, марганец в перманганате калия из семивалентного (Mn^{7+}) переходит в двухвалентный (Mn^{2+}). Реакция протекает с присоединением пяти электронов по уравнению

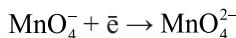


В слабокислой или нейтральной среде ион MnO_4^- принимает три электрона по уравнению



При этом образуется осадок диоксида марганца бурого цвета.

В щелочной среде ион MnO_4^- принимает только один электрон, при этом образуется ион марганцовистой кислоты MnO_4^{2-} зеленого цвета:



Перманганатометрические определения чаще всего осуществляют в кислой среде, поэтому титрование перманганатом проводят в присутствии серной кислоты. Соляную кислоту для этой цели применять нельзя, так как ионы Cl^- являются слабыми восстановителями и частично могут титроваться перманганатом. Азотную кислоту применяют в исключительных случаях (когда по каким-либо причинам нельзя использовать серную кислоту) и только разбавленную, поскольку концентрированная является окислителем и может мешать титрованию восстановителей.

Признаком окончания титрования служит бледно-розовая окраска избытка титранта — $KMnO_4$. Поэтому если титруемый раствор бесцветный, о достижении точки эквивалентности можно

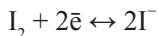
судить по появлению бледно-розовой окраски раствора. Титр перманганата устанавливают по щавелевой кислоте, которую готовят из фиксанала.

К достоинствам перманганатометрического метода относят:

- возможность титрования раствором KMnO_4 в любой среде — кислой, нейтральной, щелочной;
- применимость раствора перманганата калия в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми окислителями;
- стехиометричность и достаточно высокую скорость большинства окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- при оптимально выбранных условиях;
- возможность титрования без индикатора.

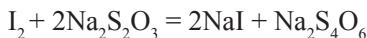
При анализе воды перманганатометрию используют для определения перманганатной окисляемости.

Йодометрия. Это метод количественного анализа, в основе которого лежит реакция превращения свободного йода в йодид-ион или наоборот:



Направление реакции зависит от окислительной способности вступающих в реакцию с йодом веществ. Например, при взаимодействии свободного йода с восстановителями ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3), в которых он выполняет роль окислителя, реакция идет слева направо, в присутствии сильных окислителей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 — справа налево.

Основной реакцией метода йодометрии является реакция восстановления свободного йода раствором тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Индикатором при титровании служит раствор крахмала, образующий со свободным йодом соединение синего цвета. Титр раствора йода устанавливают по раствору тиосульфата.

Благодаря очень большой чувствительности реакции йода с крахмалом и отчетливости изменения цвета в конце титрования йодометрический метод считается одним из лучших методов количественного анализа.

При анализе воды метод йодометрии используется для определения содержания растворенного кислорода, озона, активного хлора, остаточного хлора, хлороемкости.

Комплексонометрические методы. Данные методы основаны на образовании устойчивых комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами. В этих методах исследуемый ион связывается вводимым реагентом в малодиссоциированный комплекс. При проведении анализов часто используют комплексон — трилон Б, представляющий собой двузамещенную натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Для прямого титрования катионов используют специальные индикаторы — органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения, которые менее прочны, чем соединения этих катионов с ЭДТА. Перед титрованием к раствору соли металла добавляют индикатор, при этом образуется определенной окраски комплекс с металлом. Затем раствор титруют трилоном Б, и индикатор вытесняется из его комплекса с катионом. В точке эквивалентности катионы полностью связываются трилоном Б, а индикатор полностью высвобождается. Поскольку свободный индикатор имеет иной цвет, чем в комплексе с катионом, в точке эквивалентности происходит изменение цвета раствора.

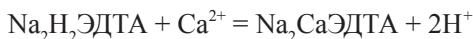
При комплексонометрическом титровании используют следующие индикаторы:

- мурексид (пурпурат аммония) — переход окраски от красной к сине-фиолетовой;
- эриохром черный Т — переход окраски от винно-красной к синей.

Поскольку многие металлоиндикаторы являются одновременно и pH-индикаторами и изменяют свою окраску при изменении концентрации ионов водорода, перед титрованием в растворе необходимо устанавливать определенное значение pH. Так как во

время титрования концентрация ионов водорода повышается, для сохранения постоянного значения pH следует использовать соответствующую буферную смесь. Многие ионы металлов титруют раствором трилона Б в щелочной среде, поэтому перед титрованием в раствор вводят аммиачную буферную смесь (pH = 8–10).

Если схематически обозначить формулу трилона Б как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$, то схему образования комплексоната кальция можно записать



Примером использования комплексонометрического метода в анализе воды является определение общей жесткости, ионов кальция, магния, содержания в воде железа.

2.3. Колориметрический анализ

Колориметрический метод анализа основан на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор. Окрашенные растворы обладают способностью поглощать свет определенной длины волны. Степень ослабления интенсивности проходящего через раствор света зависит от концентрации растворенного вещества. При пропускании луча света с интенсивностью I_0 через окрашенный раствор вследствие поглощения его интенсивность снизится до I_t . Чем больше на пути света, проходящего через окрашенный раствор, попадается ионов или молекул вещества и чем больше толщина окрашенного слоя, тем сильнее уменьшается интенсивность проходящего света. Зависимость между концентрацией растворенного вещества, толщиной окрашенного слоя и степенью ослабления интенсивности монохроматического света выражается законом Ламберта — Бера:

$$\frac{\lg I_0}{I_t} = k \cdot C \cdot b,$$

где k — мольный коэффициент погашения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры и длины волны; C — кон-

центрация окрашенного вещества, моль/дм³; b — толщина окрашенного слоя, см.

Величина $\frac{\lg I_0}{I_t}$ указывает степень ослабления интенсивности света при прохождении через окрашенный раствор. Эта величина называется оптической плотностью, она прямо пропорциональна концентрации окрашенного компонента и толщине поглощающего слоя раствора и обозначается D .

Приборы для определения концентрации исследуемых окрашенных растворов называются фотоколориметрами. Действие фотоколориметра основано на свойстве окрашенных растворов поглощать проходящий через них свет тем сильнее, чем выше в них концентрация окрашивающего вещества.

Принцип действия прибора заключается в том, что прошедший через раствор световой поток, попадая на фотоэлемент, вызывает в нем электрический ток, сила которого измеряется гальванометром. Сила тока прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент света. Точность фотоколориметрических определений значительно повышается с применением светофильтров, которые представляют собой стеклянные пластинки, окрашенные в различные цвета, пропускающие лучи только определенной области спектра.

Номера светофильтров и соответствующие им длины световой волны приведены в табл. 21.

Таблица 21
Номера светофильтров

Номер светофильтра	Длина волны, нм
1	315 ± 5
2	364 ± 5
3	400 ± 5
4	440 ± 10
5	490 ± 10
6	540 ± 10
7	590 ± 10
8	670 ± 10
9	750 ± 10

Светофильтр подбирают таким образом, чтобы он пропускал лучи, поглощаемые окрашенным раствором, и задерживал все остальные. При этом ориентируются на так называемые дополнительные цвета. Например, при колориметрировании желтых растворов применяют синие или фиолетовые светофильтры, при колориметрировании синих — желтые или красные. Светофильтр можно подобрать, пользуясь табл. 22.

Таблица 22

Таблица подбора светофильтра

Интервал длин волн поглощенного излучения, нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет
400–450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450–480	Синий	Желтый
400–550	Сине-зеленый	Оранжевый
500–560	Зеленый	Красно-пурпурный
400–610	Сине-зелено-желтый	Красный
450–650	Зелено-желто-красный	Пурпурный
625–750	Красный	Сине-зеленый

Для измерения оптической плотности в фотоколориметр, на пути прохождения световых пучков, устанавливают кюветы (рис. 11) с исследуемым раствором и дистиллированной водой. Кюветы выпускают длиной от 1 до 50 мм, при этом для сильноокрашенных растворов используют малые кюветы, для слабоокрашенных — большие, длиной 30–50 мм.

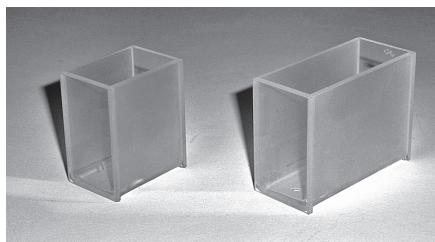


Рис. 11. Кюветы

Концентрацию вещества в исследуемом окрашенном растворе определяют методом сравнения или методом калибровочной кривой.

Метод сравнения заключается в том, что определяют оптическую плотность исследуемого и стандартного растворов ($D_{\text{исслед}}$ и $D_{\text{станд}}$) и по формуле

$$\frac{D_{\text{исслед}}}{D_{\text{станд}}} = \frac{C_{\text{исслед}}}{C_{\text{станд}}}$$

находят концентрацию исследуемого раствора $C_{\text{исслед}}$, зная концентрацию стандартного раствора $C_{\text{станд}}$.

Метод калибровочной кривой используется при массовых анализаах. Для этого вначале находят значения оптической плотности для серии стандартных растворов, причем определение начинают с раствора, имеющего большую оптическую плотность. По полученным данным строят кривую, откладывая по оси абсцисс величину концентрации вещества в стандартных растворах, а по оси ординат — величину оптической плотности. Если раствор подчиняется закону Ламберта — Бера, то калибровочный график представляет собой прямую линию. Определив оптическую плотность исследуемого раствора по калибровочному графику, находят его концентрацию.

Колориметрические методы анализа обеспечивают высокую точность измерения. Нижние границы определяемых концентраций составляют от 10^{-3} до 10^{-8} моль/дм³.

Во избежание ошибок при колориметрических определениях необходимо учитывать следующие условия:

- определяемое вещество практически полностью должно переводиться в окрашенную форму;
- часто образующаяся окраска изменяется во времени, поэтому определение нужно проводить через строго определенное время;
- интенсивность окраски растворов не должна быть очень слабой или сильной, так как при этом ошибка опыта значительно возрастает.

2.4. Электрометрический анализ

Электрометрические методы анализа относятся к наиболее распространенным химико-аналитическим методам. Главными преимуществами их являются высокая селективность, малый расход реагентов. Приборы для электрохимических методов могут быть выполнены в портативной конфигурации, что позволяет решить одну из важнейших задач современной аналитической химии — приблизить анализ к месту отбора проб.

Метод основан на применении гальванического элемента, в котором один из электродов (индикаторный) обратим к ионам водорода, второй электрод является вспомогательным (электрод сравнения). Такой элемент можно представить схемой:



В качестве индикаторных электродов применяют обычно стеклянные электроды. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод (рис. 12).



Рис. 12. Стеклянный электрод для pH-метрии

Стеклянный электрод изготавливают из стекла, содержащего щелочные металлы (Li , Na , Cs , K , Ca , Mg). Он состоит из стеклянного корпуса, который закачивается шариком, имеющим диаметр 15–20 мм и толщину стенок 0,1 мм. Потенциал поверхности стекла, соприкасающегося с раствором, зависит от pH среды. При погружении электрода в раствор устанавливается равновесие, связанное с переходом H^+ ионов из раствора в стекло и ионов Na^+ или Li^+ из стекла в раствор.

Хлорсеребряный электрод состоит из стеклянного корпуса со впаянной асбестовой нитью. Корпус электрода заполнен насыщенным раствором хлорида калия. В верхней части электрода имеется серебряная проволока, на конец которой нанесен тонкий слой хлорида серебра. Для контакта хлорида серебра с исследуемой средой применяется асбестовый фитиль.

Электрометрический метод используют для определения pH воды. В природных водах pH является одним из важнейших показателей, контролирующих присутствие в водном растворе большинства химических элементов и определяющих форму их нахождения в растворе.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по химии воды предназначен для закрепления теоретических знаний после изучения раздела дисциплины, в котором излагаются особенности химического состава природных вод и оценки их качества.

В данном учебном пособии приведены методики определения основных физических и химических показателей воды и указания по оценке ее качества по результатам анализа в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству питьевой и обработанной сточной воды.

Часть лабораторных работ носит расчетный характер, что позволяет студентам самостоятельно произвести расчеты, необходимые для выполнения работы, применив для этого знания, полученные при изучении курса.

Студенты, получив задание исследовать воду того или иного вида, самостоятельно выполняют необходимые определения и составляют заключение о составе анализируемой воды. В зависимости от назначения анализа его результаты выражают различными способами. Количественное содержание компонентов в растворе характеризуется концентрацией. Способы выражения концентрации растворов приведены в прил. 1.

Отчет о лабораторной работе должен содержать номер работы, ее название, цель, метод определения показателя качества воды, ход определения, экспериментальные данные, результаты вычислений, заключение о составе воды с соответствующими рекомендациями.

При работе в лаборатории должны соблюдаться правила техники безопасности, которые приведены в прил. 6.

Лабораторная работа 1

Определение общего содержания примесей в воде (плотного остатка), сухого остатка

Все вещества, содержащиеся в воде, можно разделить на взвешенные, коллоидные и растворенные. Общее содержание примесей (или плотный остаток) — это сумма всех взвешенных, коллоидных и растворенных веществ, органических и неорганических, которые определяются выпариванием пробы воды и высушиванием полученного остатка при 105 °С. Общее содержание нелетучих минеральных и частично органических растворенных веществ в воде характеризуется величиной сухого остатка. Он определяется массой осадка, образующегося после выпаривания и высушивания при 105 °С профильтрованной пробы воды. При использовании этой методики определения в полученный результат кроме растворенных примесей воды включаются и коллоидные, так как они не удаляются при фильтровании. Однако для питьевых и незагрязненных поверхностных вод можно считать, что сухой остаток идентичен показателю растворенных веществ.

Для получения приближенного представления о содержании органической и минеральной составляющих плотного и сухого остатков их прокаливают при 600 °С. Прокаленный остаток характеризует содержание минеральных веществ, потери при прокаливании — содержание органических примесей.

Общее содержание примесей (плотный остаток) и сухой остаток определяют в питьевых, поверхностных и сточных водах. Величина сухого остатка природных вод варьируется от 20–50 до 3000 мг/дм³. Минерализованные воды, содержащие более 1000 мг/дм³ растворенных солей, имеют солоноватый или вяжущий привкус, хуже утоляют жажду и ограниченно пригодны для хозяйствственно-бытовых нужд.

Приборы, посуда

Чашки фарфоровые на 50–250 мл

Баня водяная

Шкаф сушильный

Эксикатор

Весы аналитические

Цилиндры мерные на 50, 100 мл

Фильтровальная бумага

Дистиллированная вода

Определение общего содержания примесей в воде (плотного остатка). В предварительно высушеннную при 105 °C и взвешенную фарфоровую чашку помещают мерным цилиндром 50–100 мл тщательно перемешанной пробы анализируемой воды и выпаривают на водяной бане досуха. Дно чашки снаружи обтирают фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой. Чашку с остатком сушат в сушильном шкафу при 105 °C в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и производят расчеты.

Общее содержание примесей или плотный остаток $C_{\text{пл}}$ (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$C_{\text{пл}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

где m_1 — масса пустой чашки после высушивания, мг; m_2 — масса чашки с остатком после высушивания, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

Определение сухого остатка. Для выполнения анализа берут профильтрованную пробу воды. В остальном ход определения, расчеты те же, что и при определении общего содержания примесей (в формуле для расчета $C_{\text{пл}}$ заменяют на $C_{\text{сух}}$).

Лабораторная работа 2

Определение содержания взвешенных веществ

Одним из показателей качества природных и сточных вод является содержание в них взвешенных веществ. Под взвешенными веществами понимают содержащиеся в воде нерастворимые

частицы минерального и органического происхождения, имеющие размер более $1 \cdot 10^{-5}$ см. Попадают данные вещества в водоемы в результате размывания окружающих пород, смыва почв, со сточными водами. Чаще всего взвешенные вещества характеризуют загрязненность поверхностных вод глиной, песком, почвой, илом, различными силикатными породами, минеральными маслами и др. Подземные воды содержат значительно меньшее количество взвешенных веществ, так как освобождаются от них при проникновении через грунт. Концентрация взвешенных веществ в сточных водах колеблется в больших пределах (до нескольких десятков граммов в 1 дм³).

Взвешенные вещества образуют с водой кинетически неустойчивые системы. В состоянии покоя для таких систем характерна седиментация частиц, т. е. выпадение их в осадок или всплытие в зависимости от плотности. Данный физико-химический процесс определяет такие методы очистки вод от указанных примесей, как отстаивание, фильтрование, центрифugирование. Содержание взвешенных веществ является расчетной величиной для проектирования отстойных сооружений.

Определение концентрации взвешенных в воде веществ производят фотометрическим (при содержании их до 100 мг/дм³) или весовым методом с фильтрованием через мембранные (до 100 мг/дм³) или бумажные (более 100 мг/дм³) фильтры. Выбор метода зависит от количества и характера взвешенных веществ, цели определения. Фотометрический метод определения основан на сравнении коэффициентов светопропускания пробы исследуемой воды и пробы воды, из которой предварительно удалены взвешенные вещества, и установлении по калибровочному графику их концентрации, соответствующей данному коэффициенту светопропускания. Принцип весового метода заключается в отделении на фильтре всех взвешенных веществ, содержащихся в отмеренной пробе, и вычислении их массы после высушивания при 105 °C до постоянной массы.

Результаты определения выражают в мг/дм³.

Приборы, посуда
Весы аналитические
Шкаф сушильный
Эксикатор
Бюксы с крышками
Цилиндры мерные на 100, 250 мл
Воронки химические
Колбы конические на 250 мл
Фильтры бумажные (синяя лента)
Дистиллированная вода

Определение взвешенных веществ весовым методом фильтрованием через бумажный фильтр. Находят необходимый для анализа объем воды, который зависит от предполагаемого содержания взвешенных веществ и может быть найден по следующим данным:

Предполагаемое содержание взвеси, мг/дм ³	Менее 10	10–50	50–100	100–500	Более 500
Объем пробы, л	1,0–2,0	1,0	0,5	0,25	0,1

Бумажный фильтр помещают в бюксы, высушивают с открытой крышкой в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и, закрыв крышкой, взвешивают на аналитических весах. После тщательного взбалтывания пробы быстро, не дав осесть взвеси, отбирают мерным цилиндром необходимое для определения количество воды (согласно приведенным выше данным) и фильтруют через подготовленный фильтр. Если фильтрат мутный, его следует профильтровать вторично через этот же фильтр. Оставшуюся на стенках цилиндра взвесь смывают небольшим количеством дистиллированной воды. Дав воде полностью стечь, помещают фильтр в ту же бюксы, в которой его взвешивали, и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 ч. После охлаждения в эксикаторе бюксы с фильтром взвешивают и производят расчеты.

Содержание взвешенных веществ (в мг/дм³) вычисляют по формуле

$$C_{\text{взв}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

где m_1 — масса бюксы с высушенным фильтром, мг; m_2 — масса бюксы с фильтром и осадком после высушивания, мг; V — объем пробы воды, взятой для определения, мл.

Лабораторная работа 3

Определение цветности воды

Чистая вода в небольших слоях бесцветна, в толстом слое имеет голубоватый оттенок. Иные оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных примесей. Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью. Причиной изменения цветности воды может быть наличие в ней коллоидных соединений, железа, гуминовых веществ, взвешенных веществ, окрашенных веществ отходов производства и массовое развитие водорослей.

Цветность природных вод открытых водоемов чаще всего обусловливается наличием гуминовых веществ, фульвокислот, их растворимых солей и соединений трехвалентного железа. Эти соединения извлекаются водой из торфа, гумуса, болотной почвы, отмерших растений и окрашивают ее в различные оттенки от желтого до бурого. В период цветения вода в зависимости от вида водорослей приобретает окраску от желтой до темно-зеленой. Цветность природных вод условно выражают в градусах платиново-кобальтовой или бихромат-кобальтовой шкалы цветности. Для речных вод этот показатель колеблется в больших пределах — от 35 до 55 град., достигая в отдельных случаях 200 град. и выше.

Основными методами определения цветности являются:

- 1) визуальное сравнение пробы исследуемой воды со стандартными растворами шкалы цветности;

- 2) сравнение пробы исследуемой воды со стандартными растворами шкалы цветности на фотоколориметре (основной метод).

Сточные воды различных предприятий (особенно текстильных и анилино-красочных) могут иметь самую разнообразную окраску. Цветность таких вод рекомендуется определять измерением их оптических плотностей на спектрофотометре (или фотоколориметре — при наличии достаточного числа светофильтров) при различных длинах волн проходящего света. В отсутствие приборов окраску описывают на основе визуального наблюдения (розовая, пурпурно-красная, зеленоватая и т. д.). Интенсивность окраски характеризуется степенью разбавления исследуемой воды дистиллированной, при которой окраска перестает различаться. Результат записывают в виде отношения: например, 1 : 500 (где 1 — одна часть исследуемой воды, 500 — сумма 499 частей разбавляющей воды и 1 части исследуемой).

Приборы, посуда

Эталонная бихромат-кобальтовая шкала цветности

Колориметр марки КФК-2

Кюветы с толщиной слоя 50 мм

Дистиллированная вода

Определение цветности природной воды визуальным сравнением с бихромат-кобальтовой шкалой. Мутную воду предварительно освещают фильтрованием.

В колориметрический цилиндр Несслера, одинаковый по форме, емкости и качеству стекла с теми, в которых приготовлена шкала, наливают 100 мл исследуемой воды и ставят на белую бумагу. Просматривая окраску сверху, находят цилиндр шкалы, окраска раствора в котором совпадает с окраской анализируемой воды. Цветность исследуемой воды соответствует градусам цветности найденного раствора шкалы.

Если анализируемая вода имеет цветность более 80 град., то определение производят после разбавления ее дистиллированной

водой. Величина цветности в этом случае получается путем умножения результата определения на кратность разбавления.

Определение цветности природной воды сравнением с бихромат-cobальтовой шкалой на колориметре КФК-2. Перед началом работы колориметр (рис. 13) включают в сеть за 15 мин до начала измерений и устанавливают необходимый для данного измерения светофильтр. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок). Устанавливают минимальную чувствительность прибора. Для этого ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ переводят в положение «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО — в крайнее левое положение. В одну кювету наливают до метки дистиллированную воду, во вторую — исследуемый раствор и помещают их в кюветодержатель. Закрывают кюветное отделение и проверяют установку стрелки микроамперметра на «0». При этом в световой пучок помещают кювету с дистиллированной водой. Затем поворотом ручки кювету с дистиллированной водой заменяют кюветой с исследуемой и снимают показания по шкале *D* микроамперметра в единицах оптической плотности.

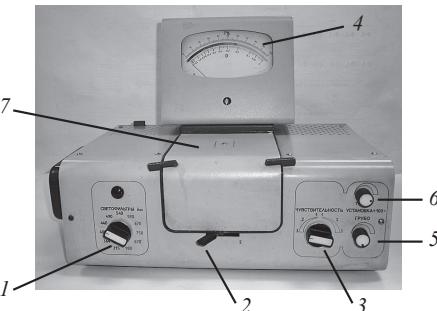


Рис. 13. Общий вид колориметра КФК-2:

1 — ручка установки светофильтров; 2 — ручка перемещения кювет в кюветном отделении; 3 — ручка включения чувствительности фотоприемников; 4 — микроамперметр; 5 — ручка грубой настройки микроамперметра; 6 — ручка точной настройки микроамперметра; 7 — крышка кюветного отделения

Сняв показания микроамперметра, по калибровочному графику определяют цветность, соответствующую данной оптической плотности.

Лабораторная работа 4

Определение активной реакции воды (рН)

Активная реакция воды, т. е. степень ее кислотности или щелочности, характеризуется количественно концентрацией водородных или гидроксильных ионов. При диссоциации воды образуются ионы водорода и гидроксила:



Произведение концентраций водородных (C_{H^+}) и гидроксильных (C_{OH^-}) ионов является величиной постоянной при постоянной температуре и составляет 10^{-14} г-ион/дм³. Так как в нейтральном растворе концентрация водородных ионов равна концентрации гидроксильных ионов, то при 25 °C

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ г-ион/дм}^3.$$

При $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ растворы имеют кислую реакцию, при $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ — щелочную. Концентрацию ионов водорода принято выражать при помощи водородного показателя рН, представляющего собой отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, выраженный в грамм-ионах на литр:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

Обычно шкала измерений имеет диапазон от 0 до 14. В нейтральных растворах $\text{pH} = 7$, в кислых — $\text{pH} < 7$, в щелочных — $\text{pH} > 7$.

Величина рН является важной характеристикой оценки качества воды, она же служит вспомогательной величиной при различных аналитических расчетах. У большинства поверхностных вод рН колеблется в пределах от 6,5 до 8,5; подземные воды иногда имеют повышенное значение рН; кислую реакцию среды имеют

воды сульфидных и колчеданных месторождений, воды болот. Обычно pH природных вод является величиной постоянной, что обусловлено наличием буферной системы, состоящей из свободной углекислоты и гидрокарбонатов. Поэтому заметные изменения pH могут быть показателем загрязнения воды бытовыми или промышленными стоками.

Дистиллированная вода вследствие растворения диоксида углерода из воздуха может иметь pH до 5,7.

Знание pH необходимо для выбора правильного режима обработки воды, определения ее коррозийного действия и выбора способа обеззараживания. Сохранение pH близким к нейтральному необходимо для нормального протекания некоторых процессов ее очистки и для использования в быту и промышленности.

Величину pH растворов определяют колориметрическим (приближенно) или электрометрическим (более точно) методами. Колориметическое определение отличается быстротой, но не дает точных результатов (особенно в случае окрашенных или мутных растворов) и используется для предварительной оценки. Колориметрические методы основаны на изменении окраски индикатора в растворе или зафиксированного на индикаторной бумаге в зависимости от концентрации ионов водорода. Для приближенного определения значения pH область перехода одного индикатора слишком узка, поэтому применяют смесь индикаторов с зонами перехода, последовательно охватывающими широкую область значений pH от сильнокислых до сильнощелочных сред. Такую смесь называют универсальным индикатором и определяют с его помощью, к какому интервалу значений pH относится водородный показатель анализируемого раствора. Колориметрическое определение можно проводить как визуальным сравнением, так и с помощью приборов.

Электрометрический метод определения pH основан на измерении ЭДС элемента, в котором один из электродов обратим относительно водорода, а другой является электродом сравнения. В зависимости от величины pH и характера исследуемого раствора применяют тот или иной измерительный электрод. К самым

надежным и точным измерительным электродам относится стеклянный, который применяется в средах с pH от 2 до 11. При погружении стеклянного электрода в раствор между его поверхностью и раствором происходит обмен ионами и возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода в растворе и температуры. Для измерения этой разности потенциалов создают электрическую цепь. Значение pH регистрируется шкалой милливольтметра, градуированного в единицах pH. Электрометрический метод предназначен для наиболее точного определения pH, а также для тех случаев, когда колориметрический метод нельзя применить вследствие мешающих влияний. Результат определения pH этим методом зависит от температуры пробы, влияние которой компенсируется специальным термокомпенсатором, вмонтированным в прибор.

Приборы, посуда

Универсальная индикаторная бумага со шкалой сравнения

Палочка стеклянная

Лабораторный иономер И-160МИ

Стакан химический на 50 мл

Часы песочные на 3 мин

Фильтровальная бумага

Дистиллированная вода

Колориметрическое определение pH по универсальной индикаторной бумаге. На индикаторную бумагу стеклянной палочкой наносят одну каплю исследуемой воды и сравнивают полученную окраску со шкалой сравнения, каждому цвету которой соответствует определенное значение pH. Промежуточные оттенки устанавливают ориентировочно. Результаты определения округляют до 0,5 и считают приближенными.

Электрометрическое определение pH с помощью ионометра. Иономер (рис. 14) предназначен для измерения показателя активности ионов водорода (pH) и других одновалентных анионов и катионов (pX), а также массовой молярной концентрации и массовой доли ионов (cX), окислительно-восстановительного

потенциала (E_h), электродвижущей силы электродной системы и температуры водных растворов. Прибор осуществляет индикацию результатов измерений на цифровом дисплее и преобразует измеренные величины в пропорциональные аналоговые и цифровые сигналы.

В основу работы иономера положен потенциометрический метод измерений pH (pX) и E_h анализируемого раствора. При измерении используется электродная система, состоящая из измерительного электрода и электрода сравнения.

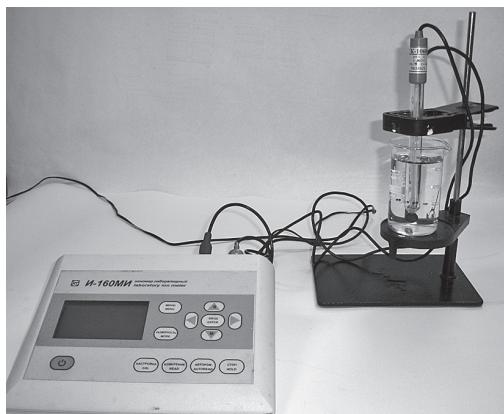


Рис. 14. Иономер И-160МИ

Перед началом работы иономер включают в сеть и прогревают в течение 15 мин. Для того чтобы включить прибор, нужно нажать кнопку Θ и удерживать ее в течение 1–2 с. После включения прибора автоматически устанавливается режим измерений.

В химический стакан вместимостью 50 мл наливают тщательно перемешанную анализируемую воду, опускают поворотный столик, заменяют стакан с дистиллированной водой стаканом с исследуемым раствором и возвращают столик в начальное положение. После установления стабильных показаний считывают результат измерения с дисплея, расположенного на лицевой панели иономера.

После окончания измерения заменяют стакан с исследуемой водой стаканом с дистиллированной водой.

Электроды и термометр перед и после каждого погружения в используемый раствор необходимо промывать дистиллированной водой и удалять ее остатки фильтровальной бумагой. Между определениями и по окончании работы с прибором электроды должны оставаться погруженными в стакан с дистиллированной водой.

Лабораторная работа 5

Определение щелочности воды

Щелочностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т. е. с ионами водорода. К этим веществам относят:

- 1) сильные основания, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием гидроксид-ионов (едкий натр, едкое кали);
- 2) слабые основания (аммиак, анилин, пиридин);
- 3) анионы слабых кислот (HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , H_2PO_4^- , HSO_3^- , SO_3^{2-}), анионы гуминовых кислот, (HS^- , S^{2-}), гидролизующиеся с образованием гидроксид-ионов.

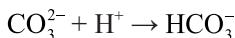
Щелочность — одна из важнейших характеристик природной воды. Значение щелочности необходимо учитывать при анализе воды и особенно ее агрессивности или, наоборот, тенденции к образованию накипи.

С точки зрения санитарных норм значение общей щелочности не ограничивается.

Щелочность природных вод зависит в основном от содержания карбонатов и гидрокарбонатов, а щелочность вод с высокой цветностью — еще и от содержания в ней гуматов (солей сложных органических кислот — гуминовых и фульвокислот, переходящих в воду из почв и ила). Поэтому различают общую, гидрокарбонатную и гуматную щелочность природной воды.

Щелочность определяют титрованием сильной кислотой в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилоранжа.

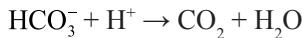
При титровании с фенолфталеином протекают реакции нейтрализации гидроксильных и карбонатных ионов с образованием воды и гидрокарбонатов по уравнениям



Следовательно, расход кислоты на титрование с фенолфталеином эквивалентен содержанию гидроксидов и половины карбонатов, так как последние нейтрализуются только наполовину до HCO_3^- .

$$\text{Ш}_{\phi} = [\text{OH}^-] + 0,5 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

При дальнейшем титровании в присутствии метилоранжа проходит реакция нейтрализации гидрокарбонатов:



Следовательно,

$$\text{Ш}_m = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Таким образом, Ш_m характеризует общую щелочность, Ш_{ϕ} — свободную щелочность воды, обусловленную наличием гидратов и карбонатов.

При цветности воды более 40 град. следует учитывать также гуматную щелочность, определяемую содержанием ионов гуминовой и фульвокислот. Гуматную щелочность определяют при титровании раствором едкого натра пробы после определения общей щелочности.

Приборы, посуда

Колбы конические термоустойчивые на 250 мл

Бюretки на 25 мл

Пипетка на 100 мл

Капельницы для индикаторов

Электроплитка

Часы песочные на 3 мин

Реактивы

Соляная кислота HCl — 0,1 Н раствор

Индикатор метиловый оранжевый — 0,1 % раствор

Индикатор фенолфталеин — 0,5 % раствор

Едкий натр NaOH — 0,1 Н раствор

Определение общей щелочности. Общая щелочность выражается в мг-экв кислоты, необходимой для нейтрализации ее до значения pH = 4, что достигается титрованием пробы воды 0,1 Н соляной кислотой с индикатором метиловым оранжевым. В коническую колбу на 250 мл помещают мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют три капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 Н раствором HCl до перехода окраски индикатора из желтой в золотисто-розовую.

Общую щелочность (Щ_o) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_o = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем 0,1 Н HCl, пошедший на титрование, мл; H — нормальность раствора кислоты; V_2 — объем воды, взятой для определения, мл.

Определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности. Определение гидратной и карбонатной щелочности проводят титрованием пробы воды соляной кислотой с двумя индикаторами — фенолфталеином (изменение окраски при pH = 8,3) и метиловым оранжевым (изменение окраски при pH = 4). Для определения карбонатной щелочности в коническую колбу на 250 мл помещают 100 мл исследуемой воды, добавляют 2–3 капли фенолфталеина. Титруют 0,1 Н раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Записывают объем кислоты, пошедший на титрование (V_1). Затем в эту же колбу добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и продолжают титровать до появления оранжевой

окраски, определяя таким образом (V_2). Вычисляют общий объем кислоты, пошедший на титрование $V_{\text{общ}}$.

Щелочность в этом случае может быть обусловлена наличием ионов OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

При этом если объем HCl при титровании с фенолфталеином (V_1) получается равным объему HCl при титровании с метиловым оранжевым (V_2), то в воде присутствуют только карбонатные ионы и карбонатную щелочность (Ш_{k}) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\text{Ш}_{\text{k}} = \frac{V_{\text{общ}} \cdot \text{H} \cdot 1000}{V_3},$$

где H — нормальность раствора кислоты; V_3 — объем исследуемой пробы, мл.

Если объем HCl при титровании с фенолфталеином получается больше, чем объем HCl при титровании с метиловым оранжевым ($V_1 > V_2$), то в воде присутствуют ионы OH^- и CO_3^{2-} . В этом случае вычисляют карбонатную (Ш_{k}) и гидратную ($\text{Ш}_{\text{гидрат}}$) щелочность (в мг-экв/дм³) по формулам

$$\text{Ш}_{\text{k}} = \frac{2 \cdot V_2 \cdot \text{H} \cdot 1000}{V_3},$$

$$\text{Ш}_{\text{гидрат}} = \frac{(V_{\text{общ}} - 2 \cdot V_2) \cdot \text{H} \cdot 1000}{V_3}.$$

Если объем HCl при титровании с фенолфталеином получается меньше, чем объем HCl при титровании с метиловым оранжевым ($V_1 < V_2$), то в воде присутствуют ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . В этом случае вычисляют карбонатную (Ш_{k}) и гидрокарбонатную ($\text{Ш}_{\text{гидрокарб}}$) щелочность (в мг-экв/дм³) по формулам

$$\text{Ш}_{\text{k}} = \frac{2 \cdot V_1 \cdot \text{H} \cdot 1000}{V_3},$$

$$\text{Ш}_{\text{гидрокарб}} = \frac{(V_{\text{общ}} - 2 \cdot V_1) \cdot H \cdot 1000}{V_3}.$$

В случае когда при добавлении фенолфталеина окрашивания в малиновый цвет не происходит, в пробу воды добавляют 2–3 капли метилового оранжевого, титруют 0,1 Н HCl до изменения окраски от желтой до золотисто-розовой и определяют гидрокарбонатную щелочность ($\text{Ш}_{\text{гидрокарб}}$) по формуле

$$\text{Ш}_{\text{гидрокарб}} = \frac{V_2 \cdot H \cdot 1000}{V_3}.$$

Определение гуматной щелочности. Для определения гуматной щелочности (определение производят при цветности исследуемой воды более 40 град.) в оттитрованную пробу (после определения общей щелочности) добавляют 1 мл 0,1 Н HCl, кипятят 2–3 мин для разрушения H_2CO_3 и удаления CO_2 . Затем пробу охлаждают под струей холодной воды и титруют 0,1 Н раствором NaOH до появления оранжевой окраски индикатора (расход щелочи на это титрование не учитывается). Продолжают титрование едким натром, фиксируя расход щелочи от момента появления оранжевой окраски метилового оранжевого до устойчивой, в течение минуты, слабо-малиновой окраски фенолфталеина. Этот расход щелочи в эквивалентном пересчете дает гуматную щелочность.

Гуматную щелочность (Ш_r) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\text{Ш}_r = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем 0,1 Н NaOH, пошедший на титрование от перехода окраски метилового оранжевого до перехода окраски фенолфталеина, мл; H — нормальность раствора едкого натра; V_2 — объем воды, взятой для титрования, мл.

Определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности можно приближенно рассчитать по формулам,

приведенным в табл. 23. Эти формулы учитывают различные случаи одновременного присутствия в воде разных форм углекислоты.

Таблица 23

Формулы для расчета гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности воды

Соотношение между Ш_o и $\text{Ш}_{\text{cb}} = \text{Ш}_k$	Формулы для расчета компонентов общей щелочности		
	Гидрокарбонат-ионы HCO_3^-	Карбонат-ионы CO_3^{2-}	Гидроксил-ионы OH^-
$\text{Ш}_{\text{cb}} = 0, \text{Ш}_o \neq 0$	Ш_o	0	0
$2\text{Ш}_{\text{cb}} < \text{Ш}_o$	$\text{Ш}_o - 2\text{Ш}_{\text{cb}}$	2Ш_{cb}	0
$2\text{Ш}_{\text{cb}} = \text{Ш}_o$	0	$2\text{Ш}_{\text{cb}} = \text{Ш}_o$	0
$2\text{Ш}_{\text{cb}} > \text{Ш}_o$	0	$2(\text{Ш}_o - \text{Ш}_{\text{cb}})$	$2\text{Ш}_{\text{cb}} - \text{Ш}_o$
$\text{Ш}_{\text{cb}} = \text{Ш}_o$	0	0	$\text{Ш}_{\text{cb}} = \text{Ш}_o$

Лабораторная работа 6

Определение кислотности воды

Кислотностью воды называется содержание в ней веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами (едкий натр, едкое кали). К этим веществам относят:

- 1) сильные кислоты, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием ионов водорода (соляная, азотная и др.);
- 2) слабые кислоты (уксусная, сернистая, угольная кислоты, свободный сероводород);
- 3) катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований), соединения которых гидролизуются с образованием ионов водорода.

Кислотность природных вод с $\text{pH} > 4,5$ обусловливается наличием свободной углекислоты, гуминовых и других слабых органических кислот, с $\text{pH} < 4,5$ — сильными кислотами и солями сильных кислот и слабых оснований.

Определение кислотности производят титрованием проб исследуемой воды раствором сильного основания (едкий натр или едкое кали) в присутствии индикатора или электрометрически по pH-метру.

Различают следующие виды кислотности:

- 1) общая кислотность — эквивалентна расходу сильного основания на реакцию с сильными и слабыми кислотами (включая углекислоту) при доведении pH раствора до 8,3, т. е. до перехода окраски фенолфталеина (при pH > 8,3 общая кислотность равна нулю);
- 2) свободная кислотность — эквивалентна расходу сильного основания на реакцию только с сильными кислотами при доведении pH раствора до 4,5, т. е. до перехода окраски метилового оранжевого (при pH > 4,5 свободная кислотность равна нулю);
- 3) кислотность, зависящая от слабых нелетучих кислот (гуминовых и др.), — эквивалентна расходу сильного основания на титрование пробы воды после удаления из нее свободной углекислоты от pH = 4,5 до pH = 8,3, т. е. от перехода окраски метилового оранжевого до перехода окраски фенолфталеина;
- 4) свободная углекислота — равна общей кислотности за вычетом свободной кислотности и кислотности, зависящей от слабых нелетучих кислот;
- 5) агрессивная углекислота — часть свободной углекислоты, способная растворять карбонат кальция.

Приборы, посуда

Колбы конические термоустойчивые на 250 мл

Колба мерная на 100 мл

Бюretка на 25 мл

Пипетка на 100 мл

Капельницы для индикаторов

Электроплитка

Часы песочные на 2 мин

Реактивы

Едкий натр NaOH — 0,1 Н раствор

Фенолфталеин (индикатор) — 0,5 % раствор

Метиловый оранжевый (индикатор) — 0,05 % раствор

Определение общей кислотности. К 100 мл исследуемой воды, отмеренным мерным цилиндром в коническую колбу на 250 мл, добавляют пять капель индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 Н раствором щелочи на белом фоне до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 3 мин.

Общую кислотность ($K_{общ}$) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$K_{общ} = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем 0,1 Н щелочи, пошедший на титрование, мл; Н — нормальность рабочего раствора щелочи; V_2 — объем исследуемой пробы, мл.

Определение свободной кислотности. К 100 мл исследуемой воды, отмеренным мерным цилиндром в коническую колбу на 250 мл, добавляют три капли индикатора метилового оранжевого и при появлении красного окрашивания титруют 0,1 Н раствором щелочи на белом фоне до перехода окраски в золотисто-розовую. Если при добавлении индикатора к воде раствор становится желтым, свободная кислотность равна нулю.

Свободную кислотность ($K_{св}$) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$K_{св} = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем 0,1 Н щелочи, пошедший на титрование, мл; Н — нормальность рабочего раствора щелочи; V_2 — объем исследуемой пробы, мл.

Определение кислотности, зависящей от слабых нелетучих кислот. 100 мл нейтральной по метиловому оранжевому

исследуемой воды (после определения свободной кислотности) кипятят в течение 2 мин для удаления свободной углекислоты и быстро охлаждают под струей холодной воды. К пробе добавляют пять капель индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 Н раствором щелочи на белом фоне до появления устойчивого слаборозового окрашивания.

Кислотность, зависящую от присутствия слабых нелетучих кислот ($K_{\text{сл}}$) (в мг-экв/дм³), вычисляют по формуле

$$K_{\text{сл}} = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем 0,1 Н щелочи, пошедший на титрование, мл; Н — нормальность рабочего раствора щелочи; V_2 — объем исследуемой пробы, мл.

Определение свободной углекислоты. Мерную колбу на 100 мл с узким длинным горлом наполняют исследуемой водой до метки, прибавляют пять капель индикатора фенолфталеина. Затем титруют 0,1 Н раствором щелочи на белом фоне, добавляя по каплям, каждый раз закрывая колбу пробкой и тщательно перемешивая ее содержимое, до появления устойчивой, в течение 3 мин, розовой окраски.

Содержание свободной углекислоты ($C_{\text{св}}$) (в мг/дм³) вычисляют по формуле

$$C_{\text{св}} = \frac{V_1 \cdot H \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем рабочего раствора щелочи, пошедший на титрование пробы, мл; Н — нормальность рабочего раствора щелочи; \mathcal{E} — эквивалент CO_2 (для данной реакции равен 44); V_2 — объем исследуемой пробы, мл.

Определение агрессивной углекислоты. Содержание агрессивной углекислоты можно определить с помощью табл. 24. Для расчета необходимо найти опытным путем содержание свободной (CO_2) и полусвязанной углекислоты. Количество полу связанной углекислоты находят делением известной по анализам

концентрации HCO_3^- (в мг/дм³) на два. В графе *a* таблицы помещена сумма свободной и полусвязанной кислоты, в графе *b* — сумма полусвязанной и агрессивной углекислоты. Количество агрессивной углекислоты находят, вычитая содержание полусвязанной кислоты из числа, данного в графе *b*.

Таблица 24

<i>a</i>	<i>b</i>								
1	1,0	26	25,6	51	48,2	76	68,0	101	85,3
2	2,0	27	26,5	52	49,0	77	68,8	102	85,9
3	3,0	28	27,5	53	49,0	78	69,5	103	86,5
4	4,0	29	28,4	54	50,7	79	70,3	104	87,2
5	5,0	30	29,4	55	51,5	80	71,0	105	87,6
6	6,0	31	30,3	56	52,4	81	71,7	106	88,4
7	7,0	32	31,2	57	53,2	82	72,4	107	89,1
8	8,0	33	32,2	58	54,0	83	73,1	108	89,7
9	9,0	34	33,1	59	54,8	84	73,8	109	90,4
10	10,0	35	34,0	60	55,7	85	74,5	110	90,9
11	11,0	36	34,9	61	56,5	86	75,2	111	91,6
12	12,0	37	35,9	62	57,2	87	75,9	112	92,2
13	13,0	38	36,8	63	58,1	88	76,5	113	92,8
14	13,9	39	37,7	64	58,8	89	77,3	114	93,4
15	14,9	40	38,6	65	59,6	90	78,0	115	94,0
16	15,9	41	39,5	66	60,4	91	78,7	116	94,6
17	16,9	42	40,3	67	61,2	92	79,3	117	95,1
18	17,8	43	41,2	68	62,0	93	80,0	118	95,8
19	18,8	44	42,1	69	62,8	94	80,8	119	96,3
20	19,8	45	43,0	70	63,5	95	81,4	120	97,0
21	20,8	46	43,9	71	64,3	96	82,1	121	97,6
22	21,7	47	44,7	72	65,0	97	82,7	122	98,1
23	22,7	48	45,6	73	65,8	98	83,3	123	98,6
24	23,7	49	46,5	74	66,5	99	84,0	124	99,2
25	24,6	50	47,3	75	67,3	100	84,6	125	99,8

Пример нахождения агрессивной углекислоты по таблице.
Найти содержание агрессивной углекислоты, если при анализе пробы воды определено, что содержание свободной углекислоты (CO_2) составило 18 мг/дм³, а концентрация HCO_3^- — 150 мг/дм³.

Решение. Исходя из данных анализа воды количество полу связанной углекислоты будет равно $\frac{150}{2} = 75 \text{ мг/дм}^3$. Сумма агрессивной и полусвязанной углекислоты составит $75 + 18 = 93 \text{ мг/дм}^3$. Этой величине в графе b (сумма полусвязанной и агрессивной углекислоты) соответствует значение 80 мг/дм^3 . Следовательно, содержание агрессивной углекислоты составит

$$80 - 75 = 5 \text{ мг/дм}^3.$$

Определение нормальности раствора щелочного натра. В коническую колбу на 250 мл отбирают пипеткой 25 мл раствора NaOH, прибавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют раствором 0,1 Н соляной кислоты до перехода желтой окраски в оранжевую (розовый цвет исследуемого раствора указывает, что был добавлен избыток кислоты).

Нормальность раствора NaOH (H_{NaOH}) определяют по формуле

$$H_{\text{NaOH}} = \frac{V_1 \cdot H_1}{V_2},$$

где V_1 — объем соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора щелочи, мл; H_1 — нормальность раствора кислоты; V_2 — объем исследуемого раствора NaOH, мл.

Лабораторная работа 7

Определение жесткости воды и содержания кальция и магния

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней ионов двухвалентных щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния. В природных условиях эти элементы попадают в воду вследствие воздействия двуокиси углерода на карбонатные минералы или в результате биохимических процессов, происходящих в увлажненных слоях почвы.

Различают следующие виды жесткости:

- общая жесткость, которая определяется суммарным содержанием в воде ионов кальция и магния;
- кальциевая жесткость, которая определяет содержание ионов Ca^{2+} ;
- магниевая жесткость, определяющая содержание ионов Mg^{2+} ;
- ионы кальция и магния могут быть связаны с различными анионами — HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} и др. Соответственно этому жесткость воды, обусловленную наличием гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, называют карбонатной;
- сульфаты, хлориды, а также кальциевые и магниевые соли других кислот и гидроксиды кальция и магния характеризуют некарбонатную жесткость;
- жесткость воды, обусловленная присутствием гидрокарбонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} , называется устранимой или временной, так как при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в трудно растворимые соединения;
- разность между карбонатной и устранимой жесткостью характеризует величину остаточной жесткости.

По величине общей жесткости природную воду делят на шесть классов: очень мягкая (жесткость менее 1,5 мг-экв/дм³), мягкая (1,5–3,0 мг-экв/дм³), средней жесткости (3,0–4,5 мг-экв/дм³), довольно жесткая (4,5–6,0 мг-экв/дм³), жесткая (6,0–10,0 мг-экв/дм³), очень жесткая (более 10 мг-экв/дм³). Наиболее мягкими являются воды атмосферных осадков. Жесткость подземных вод определяется составом контактирующих с ними пород и обычно выше, чем жесткость поверхностных вод. Жесткость речных вод зависит от климатических условий, характера питания рек, времени года.

Для питьевых целей допускается использование относительно жестких вод, так как наличие солей кальция и магния не вредно для здоровья и не ухудшает вкусовых качеств воды. Однако использование жесткой воды для хозяйственных целей вызывает

ряд неудобств: образование накипи на стенках при варке, плохое разваривание мяса и овощей, увеличение расхода мыла при стирке и сокращение срока службы тканей, выпадение осадков в водопроводных трубах.

Для производственных целей использование жесткой воды часто совсем недопустимо, например, для систем оборотного водоснабжения и питания паровых котлов из-за образования плотных слоев накипи, для производства высокоскоростной целлюлозы, искусственного волокна и др.

Наиболее точный и распространенный метод определения общей жесткости — комплексонометрический, основанный на образовании ионами кальция и магния прочных внутрикомплексных соединений с комплексоном III (трилоном Б).

Результаты определения жесткости выражают в мг-экв/дм³.

Приборы, посуда

Колбы конические на 250, 500 мл

Пипетки на 2, 5, 100 мл

Бюretки на 25 мл

Мерный цилиндр на 500 мл

Воронка химическая

Фильтры бумажные (синяя лента)

Электроплитка

Реактивы

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминетрауксусной кислоты) — 0,05 Н

Аммиачный буферный раствор (pH = 10)

Индикатор эриохром черный Т — сухая смесь

Индикатор мурексид — сухая смесь

Соляная кислота HCl — 0,1 Н раствор

Едкий натр NaOH — 1 Н раствор

Определение общей жесткости. Мутные пробы перед определением фильтруют, а сильнокислые или сильнощелочные нейтрализуют.

К 100 мл исследуемой воды, отмеренным мерным цилиндром в коническую колбу на 250 мл, приливают пипеткой 5 мл буферного раствора. После тщательного перемешивания прибавляют 0,2 г сухой смеси индикатора эриохром черный Т и медленно титруют 0,05 Н раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до перехода красной окраски в фиолетовую, а затем по каплям до синей окраски исследуемого раствора. Титрование не должно продолжаться более 5 мин.

Общую жесткость воды (\mathbb{K}_o) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\mathbb{K}_o = \frac{V_1 \cdot H \cdot K \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; Н — нормальность раствора трилона Б; К — поправочный коэффициент к нормальности трилона Б; V_2 — объем воды, взятой для определения, мл.

Определение кальциевой и магниевой жесткости и содержания ионов кальция и магния. В коническую колбу на 250 мл отмеряют цилиндром 100 мл исследуемой воды. Прибавляют 2 мл 10 % раствора NaOH и 0,2 г смеси индикатора мурексида. После добавления индикатора раствор приобретает розовую окраску. Пробу титруют 0,05 Н раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски.

Кальциевую жесткость (\mathbb{K}_{Ca}) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\mathbb{K}_{Ca} = \frac{V_1 \cdot H \cdot K \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; Н — нормальность раствора трилона Б; К — поправочный коэффициент концентрации раствора трилона Б; V_2 — объем воды, взятой для определения, мл.

Магниевую жесткость (\mathcal{K}_{Mg}) (в мг-экв/дм³) вычисляют как разность между общей и кальциевой жесткостью исследуемой воды:

$$\mathcal{K}_{\text{Mg}} = \mathcal{K}_o - \mathcal{K}_{\text{Ca}}.$$

Содержание ионов кальция и магния (в мг/дм³) вычисляют по формулам

$$C_{\text{Ca}} = 20,04 \cdot \mathcal{K}_{\text{Ca}},$$

$$C_{\text{Mg}} = 12,16 \cdot \mathcal{K}_{\text{Mg}},$$

где 20,04 и 12,16 соответственно грамм-эквиваленты кальция и магния.

Определение карбонатной и некарбонатной жесткости. В коническую колбу на 250 мл помещают 100 мл исследуемой воды, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 Н раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в оранжевую.

Карбонатную жесткость (\mathcal{K}_k) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\mathcal{K}_k = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование пробы, мл; Н — нормальность раствора кислоты; V_2 — объем исследуемой пробы воды, мл.

Некарбонатную жесткость (\mathcal{K}_{nk}) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\mathcal{K}_{nk} = \mathcal{K}_o - \mathcal{K}_k.$$

Определение устранимой и остаточной жесткости. Определение основано на сравнении величин карбонатной жесткости в пробе воды до и после кипячения. Гидрокарбонаты кальция и магния при этом переходят в карбонаты, а количество соляной кислоты, пошедшее на титрование прокипяченной пробы,

характеризует величину остаточной жесткости. Устранимую жесткость находят по разности между карбонатной и остаточной жесткостью.

После определения карбонатной жесткости колбу споласкивают дистиллированной водой и снова помещают в нее 100 мл исследуемой воды. Термостойким карандашом отмечают уровень воды в колбе, закрывают ее воронкой и кипятят в течение 1 ч. При кипячении образуется осадок карбоната кальция. По мере испарения воды в колбу осторожно приливают дистиллированную воду до метки. После охлаждения фильтруют кипяченую воду через сухой фильтр в чистую сухую колбу (фильтр и колбу подготовить заранее), 2–3 раза промывают фильтр небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывную воду к профильтрованной пробе, и определяют карбонатную жесткость.

Величина карбонатной жесткости прокипяченной воды соответствует остаточной жесткости ($\mathbb{X}_{\text{ост}}$) (в мг-экв/дм³).

Устранимую жесткость ($\mathbb{X}_{\text{устр}}$) (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$\mathbb{X}_{\text{устр}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 — объем раствора кислоты на титрование пробы до кипячения, мл; V_2 — объем раствора кислоты на титрование пробы после кипячения, мл; H — нормальность раствора кислоты; V_3 — объем исследуемой пробы воды, мл.

Установка поправочного коэффициента к нормальности трилона Б. В мерную колбу на 100 мл вносят пипеткой 10 мл 0,05 Н раствора сернистого магния и доводят дистиллированной водой до 100 мл.

Приготовленный раствор переливают в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,2 г сухой смеси индикатора эриохром черный Т и титруют до изменения окраски в эквивалентной точке. Поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V},$$

где V — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл.

Лабораторная работа 8

Умягчение воды

Уменьшение содержания солей жесткости в воде называется умягчением. Умягчение может быть осуществлено переводом солей жесткости в труднорастворимые или комплексные соединения.

При умягчении воды методом осаждения соли жесткости переводят обычно в следующие труднорастворимые соединения — карбонат кальция, гидроокись магния, трехзамещенные фосфаты. В зависимости от применяемого осадителя способы умягчения называются известкованием, содоизвесткованием, фосфатированием.

Постоянная жесткость известью не умягчается — изменяется ее состав: магниевая жесткость переходит в эквивалентное количество кальциевой. При содоизвестковании умягчается как временная, так и постоянная жесткость. Этот метод часто применяется как метод предварительного умягчения воды.

Фосфатирование с использованием фосфата натрия применяется и как самостоятельный метод умягчения, и как метод доумягчения воды после предварительного снижения жесткости другими методами.

Приборы, посуда

Колбы конические на 250, 1000 мл

Пипетки на 5, 10 мл

Бюretка на 25 мл

Мерный цилиндр на 100 мл

Воронка химическая

Фильтры бумажные (синяя лента)

Реактивы

Сода — сухая и 0,03 Н раствор

Известь гашеная или негашеная

Трилон Б — 0,05 Н раствор

Аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 10$)

Индикатор эриохром черный Т — сухая смесь

Умягчение воды известково-содовым методом. В исследуемой пробе воды определяют общую, карбонатную, некарбонатную, кальциевую жесткость, содержание свободной углекислоты. По данным анализа рассчитывают количество извести и соды для умягчения воды. Рассчитанное количество взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. В коническую колбу на 1 л наливают 500 мл умягчаемой воды, прибавляют необходимое количество извести и соды, закрывают пробкой и взбалтывают в течение 3–5 мин. Образовавшемуся осадку дают отстояться и затем фильтруют его через плотный фильтр (синяя лента). Первые порции фильтрата отбрасывают, а в последующих 200 мл определяют те же виды жесткости, которые были определены в исходной воде, и рассчитывают содержание кальция и магния.

Дозу стопроцентной извести в пересчете на CaO ($D_{\text{изв}}$) (в $\text{мг}/\text{дм}^3$) рассчитывают по результатам анализа по формуле

$$D_{\text{изв}} = 28 \cdot (0,0455 \cdot [\text{CO}_2] + J_{\text{к}} + J_{\text{Mg}} + 0,2),$$

где 28 — эквивалент CaO ; $[\text{CO}_2]$ — содержание свободной углекислоты, $\text{мг}/\text{дм}^3$; $J_{\text{к}}$ — карбонатная жесткость, $\text{мг-ЭКВ}/\text{дм}^3$; J_{Mg} — магниевая жесткость, $\text{мг-ЭКВ}/\text{дм}^3$; 0,2 — избыток извести, $\text{мг-ЭКВ}/\text{дм}^3$.

Если умягчение проводят с использованием гашеной извести, то коэффициент пересчета будет равен 37 (а не 28).

Оптимальный режим известкования воды определяется правильной дозировкой извести (известкового молока). При малой дозе извести не происходит достаточно полного снижения устранимой жесткости, а ее избыток ведет к повышению жесткости.

Концентрацию известкового молока находят, нейтрализуя $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Для определения концентрации известкового молока в коническую колбу на 250 мл отбирают цилиндром 50 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 3–5 мин для удаления CO_2 . Колбу закрывают пробкой и охлаждают под струей холодной воды. В охлажденную воду наливают 1 мл известкового молока, закрывают колбу пробкой и встряхивают в течение 3–5 мин. После этого прибавляют три капли фенолфталеина и титруют 0,1 Н соляной кислотой до исчезновения розовой окраски (1 мл 0,1 Н кислоты соответствует 2,8 мг CaO).

Процентное содержание CaO (% CaO) определяют по формуле

$$\% \text{ CaO} = \frac{28}{V},$$

где V — объем 0,1 Н кислоты, пошедший на титрование, мл.

Некарбонатную жесткость устраниют, вводя в воду карбонат натрия (соду), поэтому количество соды, необходимое для умягчения, рассчитывают по некарбонатной жесткости. Дозу соды ($D_{\text{соды}}$) (в мг/дм³) вычисляют по формуле

$$D_{\text{соды}} = (\mathcal{K}_{\text{нк}} + 1,0) \cdot 53,$$

где $\mathcal{K}_{\text{нк}}$ — некарбонатная жесткость, мг-экв/дм³; 1,0 — избыток соды; 53 — эквивалент соды.

Умягчение воды содой. Умягчение воды можно производить содой, взяв ее в избытке против эквивалентного значения по общей жесткости на 1 мг-экв/дм³. Для определения количества соды, необходимой для умягчения воды в исследуемой пробе, определяют общую жесткость. Количество соды (в мг-экв), добавляемое на 100 мл пробы воды, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{соды}} = \frac{\mathcal{K}_{\text{общ}} + 1}{10}.$$

Объем 0,03 Н раствора соды (в мл), необходимый для умягчения воды, составит

$$V_{\text{соды}} = C_{\text{соды}} \cdot H_{\text{соды}}.$$

В коническую колбу на 250 мл помещают 100 мл пробы воды, в которой определена общая жесткость. В колбу добавляют расчетный объем раствора соды и нагревают до 40–50 °С. Через 10 мин исследуемую воду фильтруют через бумажный фильтр. Фильтр перед этим необходимо три раза промыть дистиллированной водой и эту воду отбросить. После окончания фильтрования фильтр еще раз промывают дистиллированной водой, присоединяя промывную воду к фильтрату. В фильтрате определяют общую жесткость и сравнивают ее с общей жесткостью в исходной пробе воды.

Лабораторная работа 9

Определение окисляемости воды

В природных и сточных водах содержатся в тех или иных количествах органические вещества и некоторые неорганические соединения (закисное железо, нитриты, сероводород), легко или трудноокисляющиеся сильными окислителями. Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя, характеризует величину окисляемости. Если устранить влияние неорганических соединений, то результаты определения окисляемости дают косвенное представление о содержании в воде органических веществ. Окисляемость выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного расходу окислителя на 1 л воды. Резкое повышение окисляемости воды свидетельствует о загрязнении источника и требует применения соответствующих мер для ее очистки. Внезапное повышение окисляемости воды, как правило, является следствием загрязнения ее бытовыми сточными водами, поэтому величина окисляемости — важная гигиеническая характеристика воды.

Окисляемость природной воды обусловлена в основном присутствием гуминовых веществ. Наименьшей окисляемостью (около 2 мг/дм³) характеризуются артезианские воды. Окисляемость грунтовых незагрязненных вод составляет около 4 мг/дм³, озерных 5–8 мг/дм³, речных до 60 мг/дм³ (в среднем 10 мг/дм³), болотных 70–400 мг/дм³. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость перманганатную и бихроматную. Перманганатная окисляемость воды косвенно характеризует количество легкоокисляющихся органических примесей и обычно используется при анализе питьевых, поверхностных и малозагрязненных вод (с окисляемостью до 100 мг/дм³).

Практически полное окисление органических примесей (до 95–98 %) достигается обработкой воды бихроматом калия (не окисляются при этом пиридин и некоторые другие азотсодержащие органические соединения и труднорастворимые углеводороды — бензол, нафталин, парафин). Бихроматная окисляемость или химическое потребление кислорода (ХПК) дает представление о содержании в воде всех легко- и трудноокисляемых органических веществ. Разность между результатом ХПК и перманганатной окисляемости показывает ориентировочно содержание трудноокисляемых соединений. Определяют бихроматную окисляемость загрязненных поверхностных вод, бытовых и содержащих органические вещества производственных сточных вод. ХПК городских сточных вод составляет обычно: неочищенных 200–700 мг О₂/дм³, очищенных 50–250 мг О₂/дм³, после доочистки и хлорирования 20–40 мг О₂/дм³. ХПК воды незагрязненных водоемов колеблется от 2 до 4 мг О₂/дм³, слабозагрязненных от 10 до 20 мг О₂/дм³, сильнозагрязненных от 20 до 65 мг О₂/дм³.

Приборы, посуда

Колбы конические плоскодонные термоустойчивые на 250 мл

Пипетки на 5, 10 мл

Воронки стеклянные маленькие с обрезанной трубкой

Бюretки на 25 мл

Цилиндр мерный на 100 мл

Плитка электрическая

Реактивы

Перманганат калия KMnO_4 — 0,01 Н раствор

Щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ — 0,01 Н раствор

Серная кислота H_2SO_4 — разбавленная 1 : 2

Дистиллированная вода

Определение перманганатной окисляемости. Органические вещества, содержащиеся в исследуемой воде, при кипячении в присутствии серной кислоты окисляются перманганатом калия. К пробе заведомо прибавляют избыточное количество раствора KMnO_4 определенной концентрации. Для получения более точных результатов используют обратное титрование: к прокипяченной пробе прибавляют избыток щавелевой кислоты, при этом часть ее окисляется оставшимся перманганатом калия, а остальное количество кислоты титруют KMnO_4 .

В коническую колбу на 250 мл отмеряют мерным цилиндром 100 мл воды, приливают 5 мл раствора разбавленной серной кислоты и точно 10 мл 0,01 Н раствора перманганата калия. Колбу закрывают воронкой, нагревают содержимое на плитке до кипения и кипятят точно 10 мин. Сняв колбу с плитки, вливают в нее 10 мл 0,01 Н щавелевой кислоты, перемешивают и титруют обесцвеченную жидкость раствором перманганата до слабо-розового окрашивания.

Если раствор при кипячении обесцветился или побурел или расход на титрование превысил 6 мл, определение повторяют с разбавленной пробой (при этом расход перманганата должен быть не менее 2 мл). Если определение производится с разбавлением пробы, то проводят холостой опыт, т. е. параллельно с определением окисляемости анализируемой воды таким же образом определяют окисляемость дистиллированной воды в объеме, взятом для разбавления пробы.

Для определения поправочного коэффициента раствора перманганата в ту же колбу после окончания титрования к еще горячему раствору приливают 10 мл 0,01 Н раствора щавелевой кислоты и снова титруют раствором перманганата до такого же

цвета, сохраняющегося в течение 1 мин. Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V},$$

где V — объем перманганата калия, пошедший на второе титрование, мл.

Перманганатную окисляемость (O_n) (в мг/дм³) вычисляют по формуле

$$O_n = \frac{0,08 \cdot K \cdot V_1 \cdot 1000}{V},$$

где 0,08 — количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,01 Н раствора перманганата калия; K — поправочный коэффициент перманганата калия; V_1 — расход 0,01 Н раствора перманганата калия на титрование избытка щавелевой кислоты, мл; V — объем анализируемой воды, взятой для определения, мл.

В случае разбавления пробы дистиллированной водой окисляемость вычисляют по формуле

$$O_n = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,08 \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где V_2 — расход 0,01 Н раствора перманганата калия на титрование холостой пробы, мл.

Лабораторная работа 10

Определение константы гидролиза

Гидролизом называется взаимодействие веществ с водой. Реакция гидролиза, являясь обратимой, подчиняется законам химического равновесия.

При гидролизе солей в реакцию с водой вступают анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, образуя слабодиссоциирующие или труднорастворимые соединения, в результате чего

происходит смещение ионного равновесия диссоциации воды, которое можно представить как



В результате такого взаимодействия раствор соли, образованный слабой кислотой и сильным основанием, имеет $\text{pH} > 7$, а раствор соли, образованный слабым основанием и сильной кислотой, имеет $\text{pH} < 7$. В растворе соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, pH определяется относительной силой кислоты и основания.

Количественно процесс гидролиза характеризуется степенью гидролиза (α) и константой гидролиза ($K_{\text{гидр}}$). Степень гидролиза зависит от природы растворенного вещества, температуры (с увеличением температуры степень гидролиза растет), концентрации раствора (с уменьшением концентрации степень гидролиза растет) и определяется отношением числа гидролизованных молекул растворенного вещества к общему числу молекул растворенного вещества. Константа гидролиза зависит от природы растворенного вещества и от температуры.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то $K_{\text{гидр}}$ определяется следующим образом:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Допустив, что концентрация гидролизованных ионов An^- незначительна по сравнению с начальной концентрацией соли, можно принять $[\text{An}^-] = [\text{соли}]$ и $[\text{HAn}] = [\text{OH}^-]$. Тогда уравнение для константы гидролиза принимает вид

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{соли}]}$$

Если концентрацию гидроксильных ионов выразить через ионное произведение воды, а $\frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$ через $K_{\text{кисл}}$, то уравнение для константы гидролиза примет вид

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$$

Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой,



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]} = \frac{[H^+]^2}{[\text{соли}]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}.$$

Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием,

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}},$$

где K_w — ионное произведение воды; $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации основания; $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации кислоты.

Если гидролиз подвергаются многозарядные катионы или анионы (катионы слабых оснований или анионы слабых кислот), то их гидролиз протекает в основном по первой ступени. В этом случае при расчетах pH и $K_{\text{гидр}}$ раствора соли учитывается $K_{\text{кисл}}$ или $K_{\text{осн}}$ первой ступени гидролиза.

Определение константы гидролиза сульфата алюминия.

Приборы, посуда

Набор ареометров

Лабораторный иономер И-160 МИ

Стакан химический на 50 мл

Цилиндр на 100 мл

Реактивы

Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 20 % раствор

Определить плотность раствора сульфата алюминия ареометром. Найти по табл. 25 процентную концентрацию, отвечающую данной плотности, и рассчитать молярную концентрацию. Определить pH раствора. Составить уравнение гидролиза соли и рассчитать константу гидролиза, принимая, что концентрация гидроксида алюминия равна концентрации ионов водорода в уравнении гидролиза.

Таблица 25

Плотность раствора сульфата алюминия

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, %	Плотность, г/см ³	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, %	Плотность, г/см ³	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, %	Плотность, г/см ³
1	1,009	10	1,105	20	1,226
2	1,019	12	1,129	22	1,252
4	1,040	14	1,152	24	1,278
6	1,061	16	1,176	26	1,306
8	1,081	18	1,201	28	1,333

Лабораторная работа 11

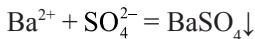
Определение сульфат-ионов

Сульфаты содержатся почти во всех природных водах, нередко преобладая среди анионов. Концентрация их колеблется от нескольких десятков до тысячи миллиграммов на 1 дм³. Ионы SO_4^{2-} поступают в природные воды при растворении гипсовых пород, в результате окисления сероводорода, свободной серы и сульфидов.

Присутствие в воде сульфатов обусловливает сульфатную агрессивность воды, т. е. вредное воздействие сульфатов на строительные материалы. При большом содержании SO_4^{2-} возникает

сульфатная коррозия бетона, проявляющаяся в образовании соединений большего объема, чем составные части тела бетона ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипса). Эти соединения накапливаются в порах бетона, что приводит к ослаблению прочности и его разрушению. Большое количество сульфатов в воде ухудшает органолептические показатели воды. Содержание сульфатов в питьевой воде не должно превышать 500 мг/дм³.

Содержание ионов SO_4^{2-} в воде определяют с помощью трилона Б комплексонометрическим методом. Сущность этого метода состоит в том, что в исследуемую воду вводят ионы Ba^{2+} , которые с ионами SO_4^{2-} образуют практически нерастворимый осадок:



При взаимодействии трилона Б с ионами Ba^{2+} возникает комплексное соединение. Содержание сульфатов определяют по разнице расхода трилона Б для связывания ионов Ba^{2+} до и после осаждения ионов SO_4^{2-} . Поскольку в исследуемой воде находятся ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , то при этом на данные ионы необходимо ввести соответствующие поправки.

Приборы, посуда

Электроплитка

Часы песочные

Колбы конические термоустойчивые на 250 мл

Пипетки на 1 и 5 мл

Бюretка на 25 мл

Реактивы

Кислота соляная HCl — 0,1 Н раствор

Гидроокись калия или натрия — 0,1 Н раствор

Хлорид магния и бария $\text{MgCl}_2 + \text{BaCl}_2$

Аммиачный буферный ($\text{pH} = 10$)

Трилон Б — 0,05 Н

Эриохром черный Т (индикатор)

Метиловый красный (индикатор)

Содержание сульфат-ионов в воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot H \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V_4},$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, необходимый для титрования 1 мл раствора хлорида бария, мл; V_2 — объем раствора трилона Б, необходимый для титрования раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , мл; V_3 — объем раствора трилона Б, необходимый для титрования раствора, содержащего SO_4^{2-} ; H — нормальность раствора трилона Б; \mathcal{E} — миллиграмм-эквивалент ионов SO_4^{2-} ; V_4 — объем исследуемой воды, мл.

Для определения V_3 в коническую колбу на 250 мл отмеряют цилиндром 50 мл исследуемой воды, прибавляют 1–2 капли раствора индикатора метилового красного и подкисляют 1 мл 0,1 Н раствора соляной кислоты. Затем этот раствор кипятят в течение 3–5 мин для удаления углекислого газа. К кипящему раствору прибавляют 1 мл раствора хлорида бария, содержащего ионы магния, и кипятят еще 10–15 с. Наличие ионов Mg^{2+} необходимо для более четкого определения конца титрования трилоном Б.

Часть ионов Ba^{2+} расходуется на связывание ионов SO_4^{2-} в сульфат бария. Через 10–15 мин исследуемую воду нейтрализуют 0,1 Н раствором едкого натра, прибавляя его осторожно, по каплям, до перехода красной окраски раствора в желтую. Затем прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, несколько капель индикатора эриохрома черного Т и титруют 0,05 Н раствором трилона Б. Окраска переходит из сиреневой в темно-синюю.

Для нахождения V_1 определяют объем раствора трилона Б, необходимого для титрования 1 мл раствора хлорида бария, содержащего ионы Mg^{2+} . Для этого отмеряют пипеткой 1 мл раствора и помешают в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2,5 мл аммиачного буферного раствора, 3–4 капли эриохрома и титруют 0,05 Н раствором трилона Б до перехода окраски из малиново-красной в синевато-серую.

Для определения V_2 в отдельной пробе исследуемой воды (50 мл) определяют объем раствора трилона Б, необходимого для титрования раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Mg^2 . Ход определения аналогичен определению V_1 .

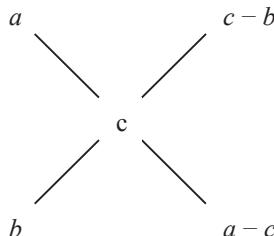
Лабораторная работа 12

Приготовление раствора соли из двух растворов различной концентрации

Концентрация раствора выражается количеством растворенного вещества в определенной массе, объеме раствора или растворителя. Наиболее часто используются следующие виды выражения концентрации растворов: г/дм³, мг/дм³, процентная, молярная и нормальная.

Процентная концентрация показывает содержание растворенного вещества в 100 единицах массы раствора (количество растворенного вещества и раствора берется в одинаковых весовых единицах).

При приготовлении раствора заданной процентной концентрации путем смешения двух растворов разных концентраций или путем разбавления более концентрированного раствора водой удобно пользоваться так называемым правилом смешения — «правилом креста»:



где a и b — процентные концентрации первого и второго растворов, причем $a > b$; c — процентная концентрация заданного (третьего) раствора; $(c - b)$ — весовое количество первого раствора; $(a - c)$ — весовое количество второго раствора или чистого растворителя.

Приборы, посуда

Набор ареометров

Цилиндр мерный на 100 мл

Реактивы

Растворы NaCl различной концентрации

Определить плотность двух растворов NaCl различной концентрации ареометром и по табл. 26 найти процентное содержание соли в них. По правилу креста рассчитать необходимый объем каждого из растворов для приготовления третьего раствора NaCl с концентрацией, заданной преподавателем. Отмерить рассчитанные объемы соли и тщательно их перемешать. Определить ареометром плотность приготовленного раствора. Рассчитать расхождение заданной и найденной плотности.

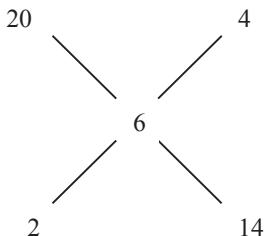
Таблица 26

Плотность раствора хлорида натрия

Плотность, г/см ³	NaCl, г/100 г	Плотность, г/см ³	NaCl, г/100 г	Плотность, г/см ³	NaCl, г/100 г
1,034	5	1,086	12	1,140	19
1,041	6	1,093	13	1,148	20
1,049	7	1,101	14	1,156	21
1,056	8	1,109	15	1,164	22
1,063	9	1,116	16	1,172	23
1,071	10	1,124	17	1,180	24
1,078	11	1,132	18	1,189	25

Пример расчета с использованием правила креста. Приготовить 3 л 6 % раствора сульфата алюминия из 20 % ($\rho = 1,226 \text{ г/см}^3$) и 2 % растворов сульфата алюминия ($\rho = 1,061 \text{ г/см}^3$).

Решение. Необходимые весовые количества каждого из растворов находим по правилу креста ($a = 20$, $b = 2$, $c = 6$).



Следовательно, на 4 весовые части 20 % раствора необходимо взять 14 весовых частей 2 % раствора или, в пересчете на объем,

$$V_{20\%} = \frac{4}{1,226} = 3,26 \text{ л},$$

$$V_{2\%} = \frac{14}{1,019} = 13,74 \text{ л.}$$

Общий объем раствора составит 17 л.

Следовательно, для приготовления 3 л 6 % раствора необходимо взять

$$V_{20\%} = \frac{3,26 \cdot 3}{17} = 0,58 \text{ л},$$

$$V_{2\%} = \frac{13,74 \cdot 3}{17} = 2,42 \text{ л.}$$

Лабораторная работа 13

Приготовление раствора соляной кислоты определенной нормальности

Для выражения концентрации растворов достаточно часто используют нормальную концентрацию (Н), которая определяется числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л

раствора. Например, 3 Н соляная кислота содержит 3 г-экв. HCl в 1 л раствора или 109,5 г HCl. Расчет эквивалентов сложных веществ производят следующим образом:

$$\text{для кислот и оснований } \mathcal{E} = \frac{M}{a}, \text{ для солей } \mathcal{E} = \frac{M}{a \cdot b},$$

где M — молярная масса кислоты, основания или соли; a — число ионов H^+ в кислоте, OH^- в основании или число ионов металла в соли; b — степень окисления металла.

Приборы, посуда

Набор ареометров

Цилиндры на 100 мл

Колба мерная на 100 мл

Бюretка

Колбы конические на 250 мл

Пипетка на 1 мл

Реактивы

Кислота соляная HCl 1 : 1

Гидроксид натрия NaOH — 0,1 Н раствор

Фенолфталеин (индикатор) — 0,1 % раствор

Определить плотность исходного раствора соляной кислоты ареометром. Найти по табл. 27 концентрацию кислоты в граммах на 100 г раствора.

Таблица 27

Плотность раствора соляной кислоты

Плотность, г/см ³	HCl, г/100 г	Плотность, г/см ³	HCl, г/100 г	Плотность, г/см ³	HCl, г/100 г
1,000	0,360	1,045	9,510	1,070	14,490
1,010	2,364	1,050	10,520	1,075	15,480
1,020	4,388	1,055	11,520	1,080	16,470
1,030	6,433	1,060	12,510	1,085	17,450
1,040	8,490	1,065	13,500	1,090	18,430

Вычислить объем кислоты, необходимый для приготовления 100 мл 0,01 нормального раствора. Отмерить пипеткой вычисленный объем кислоты в мерную колбу и довести его дистиллированной водой до 100 мл. Определить концентрацию полученного раствора титрованием, для чего приготовленный раствор поместить в колбу для титрования, добавить несколько капель раствора фенолфталеина и титровать раствором 0,1 Н щелочи до неисчезающей в течение минуты окраски раствора. Вычислить по результатам титрования нормальность раствора, пользуясь формулой

$$H_1 \cdot V_1 = H_2 \cdot V_2,$$

где H_1 — нормальность раствора щелочи; V_1 — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование; H_2 — нормальность приготовленного раствора соляной кислоты; V_2 — объем кислоты, взятой для титрования.

Лабораторная работа 14

Определение растворенного кислорода

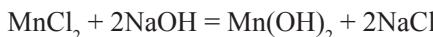
Растворенный в воде молекулярный кислород играет особую роль в формировании химического состава природных вод благодаря непосредственной связи с процессами жизнедеятельности, протекающими в водоемах. Кислород является потенциалзадающим компонентом, определяющим окислительную обстановку среды, и, как сильный окислитель, играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя минерализации органических веществ.

Количество растворенного в воде кислорода имеет большое значение для оценки состояния водоема. Его уменьшение указывает на резкое изменение биологических процессов в водоемах, а также на их загрязнение веществами, биохимически интенсивно окисляющимися. Концентрация растворенного кислорода в воде зависит от природных факторов — атмосферного давления, температуры воды, содержания растворенных солей.

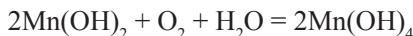
Содержание растворенного кислорода в воде водоемов питьевого и культурно-бытового назначения должно быть не менее 6 мг О₂/дм³ в летний период и не менее 4 мг О₂/дм³ в зимний.

Обычно растворенный в воде кислород непосредственно не определяют. О его концентрации судят по количеству выделяющегося йода.

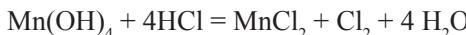
Сущность метода заключается в том, что в пробу воды вводят раствор соли двухвалентного марганца и щелочной раствор йодистого калия. Вначале хлористый марганец реагирует с NaOH, образуя гидрат закиси марганца:



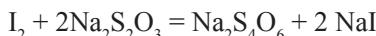
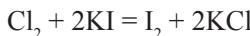
Гидрат закиси марганца — соединение неустойчивое, легко окисляется растворенным в воде кислородом до гидрата окиси марганца:



Гидрат окиси марганца при подкислении соляной кислотой вновь восстанавливается до двухвалентного состояния:



Выделяющийся хлор, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода, взаимодействует с йодидом калия, образуя свободный йод, который оттитровывают тиосульфатом натрия:



Приборы, посуда

Колбы конические на 250 и 500 мл

Бюretки на 25 мл

Пипетки на 1 мл

Реактивы

Щелочной раствор йодистого калия

Хлорид марганца MnCl₂ — 42,5 % раствор

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,05 Н раствор

Крахмал — 0,5 % раствор

Соляная HCl (или серная H_2SO_4) кислота концентрированная

Перед непосредственным определением откалибровывают колбу. Для этого взвешивают с точностью до 0,01 г пустую колбу с пробкой, а затем доверху заполненную дистиллированной водой. Разница в весе даст вес воды в колбе и ее объем.

При определении растворенного в воде кислорода колбу ополаскивают водой и наполняют так, чтобы вода переливалась через край. Сразу же вводят пипеткой на дно 1 мл MnCl_2 и 1 мл щелочного раствора йодида калия для фиксации растворенного кислорода. После введения реагентов закрывают колбу пробкой, следя за тем, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают многократным резким переворачиванием. Затем приливают 1 мл концентрированной соляной или серной кислоты. Колбу закрывают пробкой и содержимое взбалтывают. При этом осадок растворяется, жидкость становится желтой от выделения йода. Затем пробу переливают в чистую колбу на 500 мл, добавляют 2–3 капли крахмала и титруют 0,05 Н раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски.

Содержание растворенного кислорода (в мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$) вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{V_1 \cdot H \cdot 1000 \cdot \mathcal{E}}{V_0},$$

где V_1 — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, мл; H — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; \mathcal{E} — эквивалент кислорода; V_0 — объем колбы, мл.

Кроме расчета абсолютного количества кислорода необходимо вычислить его содержание в процентах по отношению к нормальному содержанию кислорода при данной температуре и давлении. Для этого используют таблицу зависимости нормального количества растворенного в воде кислорода от температуры (в мг/дм³) (табл. 28).

Таблица 28

**Температурная зависимость концентрации растворенного
в воде кислорода (мг/дм³) при атмосферном давлении
760 мм рт. ст.**

<i>t</i> °C	<i>C</i> (O ₂)						
0	14,70	8	12,00	16	10,13	24	8,76
1	14,30	9	11,73	17	9,93	25	8,62
2	13,92	10	11,47	18	9,74	26	8,48
3	13,56	11	11,23	19	9,56	27	8,35
4	13,22	12	10,99	20	9,39	28	8,22
5	12,89	13	10,76	21	9,23	29	8,10
6	12,58	14	10,54	22	9,06	30	7,98
7	12,29	15	10,33	23	8,91		

Степень насыщения воды растворенным кислородом в процентах рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot 100 \cdot P_1}{C_2 \cdot P_2},$$

где C_1 — найденная концентрация кислорода, мг/дм³; P_1 — давление, равное 760 мм рт. ст.; C_2 — концентрация кислорода для температуры воды, измеренной при отборе пробы (по табл. 28); P_2 — давление фактическое, мм рт. ст.

Лабораторная работа 15

Определение хлоридов в природной воде

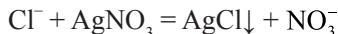
Хлориды по общему содержанию в природных водах занимают одно из первых мест среди анионов. Содержание их колеблется от десятых долей до тысячи и более миллиграммов на литр. Это преобладающие ионы в водах с высокой степенью минерализации. При концентрации хлоридов более 300 мг/дм³ вода приобретает

солоноватый привкус. Кроме того, хлориды усиливают коррозию железа в воде вследствие образования хорошо растворимого хлорида железа.

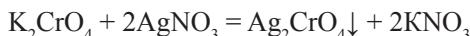
В природных водах Cl^- ионы появляются в результате растворения пород, содержащих хлориды, а также попадания продуктов деятельности вулканов.

Содержание хлоридов в воде определяется объемными методами, в частности методом осаждения.

В этом методе в качестве индикатора используют хромат калия K_2CrO_4 , образующий с Ag^+ нерастворимый красно-бурый осадок — хромат серебра Ag_2CrO_4 . Если в воде присутствуют ионы Cl^- , то при введении Ag^+ происходит сначала осаждение хлорида серебра в виде белого осадка:



После связывания Cl^- ионов начинает выпадать осадок хромата серебра:



Конец реакции фиксируется изменением окраски осадка.

Определение проводят в нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 7-9$), так как хромат серебра растворим в кислотах, а в слабощелочной среде образуется бурый осадок Ag_2O . Поэтому пробу воды предварительно нейтрализуют (в присутствии фенолфталеина) 0,1 Н серной кислотой или 0,1 Н NaOH .

Содержание Cl^- ионов в пробе воды должно быть от 10 до 300 мг/дм³. Так как точку эквивалентности установить достаточно трудно, то рекомендуется титровать в присутствии недотитрованной и оттитрованной пробы.

Приборы и посуда

Колбы конические на 250 мл

Цилиндр на 100 мл

Пипетки на 2 мл

Бюretка на 25 мл

Фенолфталеин

Реактивы

Азотнокислое серебро AgNO_3 — 0,03 Н раствор

Хромат калия K_2CrO_4 — 10 % раствор

Серная кислота H_2SO_4 — 0,1 Н раствор

Едкий натр NaOH — 0,1 Н раствор

Фенолфталеин — 0,1 % раствор

В коническую колбу на 250 мл отмеряют мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют две капли фенолфталеина. При появлении розовой окраски прибавляют по каплям 0,1 Н раствор H_2SO_4 до обесцвечивания. В отсутствие окраски нейтрализуют пробу 0,1 Н раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей при перемешивании.

К подготовленной пробе приливают 2 мл 10 % раствора хромата калия. Раствор титруют 0,03 Н раствором азотнокислого серебра до появления грязно-розовой окраски.

Содержание Cl^- ионов (в мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{V_1 \cdot H \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем рабочего раствора AgNO_3 на титрование пробы, мл; Н — нормальность рабочего раствора AgNO_3 ; \mathcal{E} — эквивалент Cl^- ; V_2 — объем пробы, мл.

Лабораторная работа 16

Определение содержания железа

При сравнительно небольших концентрациях железа в природных водах наблюдается многообразие форм его содержания. Оно может находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, входить в состав минеральных и органических соединений. В подземных водах преобладают соединения двухвалентного железа ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, FeSO_4), образующиеся при растворении железосодержащих пород. Эта форма содержания железа устойчива в присутствии растворенной CO_2 и в отсутствие кислорода.

При выходе подземных вод на поверхность наблюдается окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} , сопровождающееся гидролизом солей трехвалентного железа до труднорастворимого основания Fe(OH)_3 :



Воды северных районов (болотистые) содержат органические формы железа — гуматы, обусловливающие их цветность.

Содержание железа в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/дм³, так как при большей концентрации у воды появляется неприятный «железистый» привкус. При большом содержании железа наблюдается массовое развитие железобактерий, вызывающее обрастание и закупорку труб. Концентрация железа выше 1 мг/дм³ губительна для рыб.

Выбирая метод обезжелезивания, следует предварительно установить форму его содержания в воде.

Для определения железа используют колориметрический метод. Он основан на образовании окрашенных комплексов железа с сульфосалициловой кислотой. В слабокислой среде ($\text{pH} > 4$) сульфосалициловая кислота взаимодействует только с ионами Fe^{3+} , образуя комплекс красного цвета, устойчивый при $\text{pH} = 4–8$. В щелочной среде ($\text{pH} = 8–11,5$) сульфосалициловая кислота реагирует с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , образуя комплекс желтого цвета. Содержание Fe^{2+} находят по разности между суммарным содержанием двухвалентного и трехвалентного железа и содержанием трехвалентного железа в воде.

Проводя анализ, учитывают, что железа в пробе должно быть 0,05–2 мг/дм³. Оптимальная концентрация 0,2–0,4 мг/дм³. Растворы комплексов железа с сульфосалициловой кислотой подчиняются закону Ламберта — Бера. Содержание железа находят методом сравнения оптической плотности исследуемого и стандартного растворов. При этом цветность воды не должна превышать 20 град. по платиново-кобальтовой шкале.

Приборы и посуда

Колбы мерные на 50 мл

Пипетки на 5, 25, 50 мл

Кюветы на 3 см

Колориметр КФК-2

Реактивы

Сульфосалициловая кислота — 10 % раствор

Стандартный раствор железа (1 мл раствора содержит 0,1 мг Fe^{3+})

Рабочий раствор железа (получают разбавлением стандартного в 10 раз)

Соляная кислота — 1 Н раствор

Аммиак — 25 % раствор

Определение иона Fe^{3+} . В мерную колбу на 50 мл приливают пипеткой 25 мл исследуемой воды, прибавляют 5 мл соляной кислоты и 15 мл сульфосалициловой кислоты. Доводят объем до 50 мл дистиллированной водой.

В другую мерную колбу на 50 мл приливают 25 мл дистиллированной воды, те же объемы реактивов и отмеряют пипеткой такой объем стандартного раствора Fe^{3+} , чтобы концентрация незначительно отличалась от его содержания в исследуемой воде (об этом можно судить по приблизительно одинаковой интенсивности окраски исследуемого и стандартного растворов).

Через 10 мин определяют оптическую плотность стандартного и исследуемого растворов относительно дистиллированной воды на фотоколориметре. Вычисляют концентрацию иона Fe^{3+} в стандартном растворе, учитывая разбавление.

Содержание Fe^{3+} (в мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{cr}}}{D_2} \cdot D_1,$$

где C_{cr} — концентрация Fe^{3+} в стандартном растворе, мг/дм³; D_1 — оптическая плотность исследуемого раствора; D_2 — оптическая плотность стандартного раствора.

Определение суммы ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . В мерную колбу на 50 мл отмеряют пипеткой 25 мл исследуемой воды, приливают 15 мл сульфосалициловой кислоты и 5 мл 25 % раствора аммиака.

Доводят объем дистиллированной водой до 50 мл. В другой мерной колбе готовят стандартный раствор. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоколориметре (синий светофильтр).

Концентрацию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} (в мг/дм³) в исследуемой воде вычисляют по формуле, приведенной выше.

Концентрацию ионов Fe^{2+} находят по разности

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = \left(X_{\text{Fe}^{3+}} + X_{\text{Fe}^{2+}} \right) - X_{\text{Fe}^{3+}}.$$

Лабораторная работа 17

Общий анализ воды

Отбирают 3 л исследуемой воды. Для этого открывают водопроводный кран, спустя 3–5 мин отбирают воду в чистую посуду, предварительно ополоснув ее исследуемой водой, и плотно закрывают пробкой.

В отобранный пробе воды определяют следующие показатели качества воды:

- 1) pH,
- 2) кислотность,
- 3) общую щелочность,
- 4) содержание свободной углекислоты,
- 5) содержание гидрокарбонатов,
- 6) содержание хлоридов,
- 7) содержание сульфатов,
- 8) содержание Ca^{2+} ,
- 9) содержание Mg^{2+} ,
- 10) содержание растворенного кислорода (пробу отобрать в отдельную колбу),
- 11) перманганатную окисляемость,
- 12) жесткость (общую, устранимую, постоянную, карбонатную),
- 13) содержание ионов Fe^{3+} и ионов Fe^{2+} .

После определения всех указанных показателей рассчитывают содержание ионов Na^+ и K^+ по разности суммы анионов и катионов и общее солесодержание.

Результаты анализа выражают в весовой и эквивалентной формах и заносят в таблицу (табл. 29).

Таблица 29

**Содержание главных ионов в весовой
и эквивалентной формах**

Катионы	Содержание		Анионы	Содержание	
	МГ/ДМ ³	МГ-ЭКВ/ДМ ³		МГ/ДМ ³	МГ-ЭКВ/ДМ ³
Ca^{2+}			HCO_3^-		
Mg^{2+}			SO_4^{2-}		
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$			Cl^-		
Fe^{3+}					
Fe^{2+}					
<i>Всего</i>			<i>Всего</i>		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вода как объект для анализа имеет ряд специфических особенностей, которые необходимо учитывать при проведении исследований и правильной интерпретации полученных результатов.

Точность анализа природных и сточных вод во многом зависит от различных факторов, которые необходимо учитывать при его проведении. Основные факторы, влияющие на правильность анализа, приведены в прил. 3 и 5 данного пособия.

Кроме того, нельзя быть уверенным в результатах эксперимента без оценки достоверности проведенных измерений. Оценка достоверности измерения концентраций различных веществ в растворах приведена в прил. 2.

Действующая в РФ нормативная база регламентирует требования к качеству и контролю качества воды в соответствии с программами стандартизации, реализуемыми Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» путем разработки и совершенствования государственных стандартов.

Объектами стандартизации ТК 343 являются, в частности:

- санитарно-гигиенические и технические требования к питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого водоснабжения;
- методы контроля качества воды и их метрологическое обеспечение;
- правила отбора, консервации и хранения проб воды для анализов.

Качество воды, поступающей потребителю из систем водоснабжения, зависит от состава исходной воды и определяется технологическими требованиями. Для целей питьевого водоснабжения используется вода, пригодная к употреблению и отвечающая критериям качества. В масштабах мирового сообщества критерии

качества утверждены европейским сообществом и приняты многими странами.

В России гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения и правила контроля качества воды, производимой и подаваемой системами питьевого водоснабжения населенных мест, установлены СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Этот нормативный документ устанавливает гигиенические требования к питьевой воде, нормирует содержание вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах, а также поступающих в природные источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека, определяет органолептические и некоторые физико-химические параметры питьевой воды. По большинству параметров российский СанПиН отвечает рекомендациям Всемирной организации здравоохранения.

Обобщенные нормативные показатели содержания некоторых веществ в воде (по СанПиНу) и методы их определения приведены в прил. 4.

Качество воды, используемой в различных отраслях промышленности, должно удовлетворять технологическим требованиям конкретного производства. Так, вода, используемая для целей охлаждения, не должна содержать механических примесей, органических веществ, вызывающих образование биологических отложений, солей временной жесткости. Нормы качества воды для котлов высокого и сверхвысокого давления требуют практически полного ее обессоливания, удаления растворенных соединений, вызывающих коррозию и отложение (инкрустацию). Многие производства требуют мягкой воды, не содержащей солей кальция и магния и т. д.

Таким образом, методы подготовки воды для целей промышленного водоснабжения определяются в зависимости от вида производства, исходя из требований потребителей и показателей качества исходной воды, количества которых разнообразно и огромно.

Показатели качества воды, используемой для целей промышленного водоснабжения, в большинстве случаев определяются по тем же методикам, которые используются для определения показателей качества питьевой воды, часть из которых приведена в предлагаемом пособии.

Приложение 1

Способы выражения концентрации растворов

Концентрация — это количественное содержание компонентов в растворе (массовое или объемное количество растворенного вещества в объеме или массе раствора).

Концентрации растворов могут быть выражены различными способами. При проведении химических анализов и при расчетах концентрации выражают в процентах, молярностях, моляльностях и нормальностях.

Процентное обозначение концентрации показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 100 весовых частях раствора.

Например, выражение «10 % раствор соли» означает, что в 100 г раствора содержится 10 г твердой соли. Для получения такого раствора необходимо растворить 10 г соли в 90 г воды. Так как плотность воды при обычных температурах можно принять за единицу, то следует растворить 10 г соли в 90 см³ воды.

Моляльность для выражения концентрации показывает число молей (г-молекул) вещества, содержащегося в 1000 г растворителя.

Концентрация растворов может быть численно выражена указанием числа г-молей вещества в 1 л раствора. Растворы с выраженной таким способом концентрацией называют молярными. Молярность раствора обозначается буквой M, перед которой ставится коэффициент, показывающий молярность, т. е. число молей в 1 дм³ раствора. Например, 0,5 M раствор содержит 0,5 моля вещества в 1 дм³. Для того чтобы приготовить 0,5 M раствор соды Na₂CO₃ (молекулярный вес Na₂CO₃ составляет 106), необходимо взвесить 53 г Na₂CO₃, поместить в литровую мерную колбу, растворить и довести объем до 1 дм³.

Существует формула для расчета молярности растворов:

$$C_M = \frac{m}{V} = \frac{a}{M \cdot V},$$

где m — число г-молей растворенного вещества; V — объем раствора, дм³; a — количество растворенного вещества, г; M — масса 1 моля растворенного вещества, равная молекулярному весу, г-моль.

Если концентрация растворов численно выражена указанием числа г-эквивалентов вещества в 1 дм³ раствора, то их называют нормальными. Нормальность раствора обозначается буквой N , перед которой ставится коэффициент, показывающий нормальность раствора, т. е. число растворенного вещества (в г-экв) в 1 дм³ раствора.

Грамм-эквивалент какого-либо вещества показывает, какое количество граммов данного вещества химически равноценно (эквивалентно) одному грамм-атому (грамм-иону) водорода в данной реакции.

Чтобы вычислить грамм-эквивалент простого вещества, надо его грамм-атомный вес разделить на валентность элемента.

В сложных веществах грамм-эквиваленты вычисляют различно в зависимости от класса соединения.

Грамм-эквивалент кислоты определяют путем деления молекулярного веса кислоты на ее основность (число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещать металлы):

$$\Theta_k = \frac{M}{\text{основность}}.$$

Для расчета эквивалента основания молекулярный вес необходимо поделить на валентность металла:

$$\Theta_{\text{осн}} = \frac{M}{\text{валентность металла}}.$$

Эквивалент соли определяют делением молекулярного веса на произведение числа атомов металла на его валентность:

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}.$$

Например, 0,1 Н раствор содержит 0,1 г-экв. вещества в 1 дм³. Для того чтобы приготовить 0,1 нормальный раствор NaOH (эквивалент NaOH составляет 40), необходимо взвесить 4 г NaOH, поместить в литровую мерную колбу, растворить и довести объем до 1 дм³.

Нормальность раствора можно рассчитать по формуле

$$C_{\text{H}} = \frac{n}{V} = \frac{a}{\mathcal{E} \cdot V},$$

где n — число г-экв.; \mathcal{E} — эквивалент растворенного вещества.

Перейти от процентной концентрации к молярной или нормальной и обратно можно только в том случае, когда известна плотность раствора, так как процентная концентрация указывает на содержание вещества в определенном весовом количестве, а молярная и нормальная — в определенном объеме.

Выражение результатов анализа воды

Наиболее распространенная форма выражения результатов анализа воды ионная: результаты определений выражают в виде концентрации ионов, присутствующих в водных растворах.

Существуют весовая и эквивалентная формы выражения результатов анализа воды.

При весовой форме содержание ионов выражают в мг/дм³ или г/м³. Для выяснения количественного соотношения между ионами весовое содержание переводят в эквивалентное, при котором концентрацию отдельных ионов выражают в мг-экв/дм³. Эквивалентная форма удобна тем, что, применяя ее, можно не определять аналитически отдельные ионы, а рассчитать их содержание по разности суммы анионов и катионов.

Эта форма облегчает проверку результатов анализа, поскольку сумма катионов и сумма анионов при правильно проведенном анализе должны совпадать (ошибка не должна превышать 2 %).

Например, если по результатам анализа воды найдено, что содержание сульфат-ионов составляет 57,637 мг/дм³, содержание хлорид-ионов — 31,908 мг/дм³, то содержание этих ионов в эквивалентной форме составит

$$1 \text{ г-ион } \text{SO}_4^{2-} = 96,06 \text{ г; } 1 \text{ мг-экв. } \text{SO}_4^{2-} = \frac{96,06}{2} = 48,03 \text{ мг;}$$

следовательно, содержание сульфат-ионов $\frac{57,637}{48,03} = 1,2 \text{ мг-экв/дм}^3$;

$$1 \text{ г-ион } \text{Cl}^- = 35,45; 1 \text{ мг-экв. } \text{Cl}^- = 35,45 \text{ мг;}$$

следовательно, содержание хлорид-ионов $\frac{31,908}{35,45} = 0,9 \text{ мг-экв/дм}^3$.

Оценка достоверности измерения концентраций различных веществ в растворах

В научных исследованиях и практической деятельности степень достоверности результатов измерения и расчета не менее важна, чем сам результат. Любое измерение выполняется с определенной погрешностью, которую необходимо уметь оценить.

Анализ воды сводится в большинстве случаев к установлению концентрации какого-либо компонента в воде. При измерении концентрации химического соединения или вещества даже самыми точными методами всегда остается некоторое сомнение относительно точности и достоверности результата, так как измерение — это сложная процедура, состоящая из более простых операций, каждая из которых выполняется с помощью определенных средств. В частности, для получения результата анализа иногда необходимо выполнить несколько измерений объема растворов, навески реагента, интенсивности окраски и т. д. Точность выполнения анализа зависит от многих факторов, основные из которых приведены в прил. 3.

В аналитической практике говорят о погрешности измерений, понимая под этим все возможные неточности, которые могут повлиять на правильность результата. Погрешности результата сводятся к минимуму при соблюдении принципов и правил единства и точности измерений. Различают грубые, систематические и случайные погрешности. Если грубые погрешности делают измерение недостоверным, то систематические и случайные погрешности снижают достоверность измерения.

Грубые погрешности обычно возникают из-за ошибок при измерениях или неправильной работы оборудования. Примером грубых ошибок может служить неправильный отсчет по шкале

бюretки, потеря навески вещества при пересыпании или перенесении из одного сосуда в другой, арифметические ошибки в вычислениях и т. д. Любое значительное расхождение результатов нескольких измерений дает основание подозревать грубые погрешности. Этот вид погрешностей при оценке величины суммарной погрешности результата измерения не учитывается, если доказано, что это именно грубые ошибки.

К систематическим погрешностям в первую очередь относят так называемые инструментальные ошибки, возникающие вследствие использования недостаточно чистых реагентов, титрования неправильно приготовленными стандартными растворами и т. д. Эти ошибки можно выявить и устранить или учесть путем введения поправок при расчетах. Они постоянны во всех измерениях или изменяются с определенной закономерностью. Величина систематической погрешности служит оценкой правильности измерения, которая отражает близость полученного результата к истинному значению измеряемой величины. Поскольку истинное значение измеряемой величины обычно неизвестно, сравнение часто проводят с действительным значением, под которым понимают экспериментально полученное или расчетное значение, настолько близкое к истинному, что его можно использовать вместо него. Систематические погрешности можно исключить или уменьшить путем введения поправок в расчеты.

Случайные погрешности имеют более сложное происхождение и могут иметь в каждом определении различные значения по величине и знаку. Они возникают обычно вследствие непредсказуемых явлений, которые могут не воспроизвестись при повторном измерении. Случайные погрешности могут быть связаны с изменением внешних условий проведения анализа (температуры, влажности и др.), несовершенством применяемых приборов, загрязнением реагентов, недостаточно четким проведением процессов титрования, осаждения, фильтрования и т. д. Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют воспроизводимость измерения или метода. Они являются функцией от числа определений, доверительной

вероятности и других факторов и рассчитываются методами математической статистики. Эти погрешности нельзя компенсировать посредством введения поправок, но их можно уменьшить путем увеличения числа определений.

Таким образом, качество измерений характеризуется следующими показателями: точностью, достоверностью, правильностью, сходимостью, воспроизводимостью и погрешностью измерений.

Точность измерений — качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины. Чем выше точность, тем меньше и систематическая, и случайная погрешности.

Достоверность измерений характеризует степень доверия к результатам измерений. Достоверность измерений определяют на основе законов теории вероятностей и математической статистики. Это дает возможность для каждого конкретного случая выбирать средства и методы измерений, обеспечивающие получение результата, погрешности которого не превышают заданных границ.

Правильность измерений — качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в результатах измерений.

Сходимость измерений — качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях. Сходимость измерений отражает влияние случайных погрешностей.

Воспроизводимость измерений — качество измерений, которое отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах, разными методами и средствами).

Погрешность измерения — отклонение результата измерения от истинного (действительного) значения измеряемой величины.

Оценка правильности измерений заключается в нахождении доверительного интервала, в пределах которого с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение измеряемой величины. Доверительная вероятность (P) показывает,

сколько результатов измерений из 100 попадает в данный доверительный интервал.

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой величины определяемого компонента. Для получения правильного результата необходимо проводить серию параллельных определений в идентичных условиях. При этом результатом анализа считают среднее арифметическое из всех параллельных определений, имеющих удовлетворительную сходимость. Сходимость определений (d) (в %) определяют по формуле

$$d = \frac{2 \cdot (a_1 - a_2)}{a_1 + a_2} \cdot 100,$$

где a_1 и a_2 — соответственно больший и меньший результаты определений.

Для большинства макрокомпонентов, т. е. компонентов с содержанием выше 10,0 мг/дм³, рекомендуется значение сходимости до 10 %, с содержанием от 10,0 до 1,0 мг/дм³ — 10–15 %, с содержанием от 1,00 до 0,01 — 15–25 %, с содержанием менее 0,01 — 30 %.

При наличии трех и более результатов определений может быть рассчитано среднеквадратичное отклонение, характеризующее суммарную погрешность методики измерений и определяемое по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - a)^2}{n-1}},$$

где n — число измерений; a_i — единичное значение измерения; a — среднее арифметическое всех измерений.

Сходимость результатов нескольких параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d_k = (a_{\max,n} - a_{\min,n}) \leq d_n,$$

где $a_{\max,n}$ — максимальный результат из n параллельных определений; $a_{\min,n}$ — минимальный результат из n параллельных

определений; d_n — норматив сходимости, приведенный в методике анализа.

Если норматив сходимости в методике отсутствует, его можно рассчитать по формуле

$$d_n = Q(P, n) \cdot \sigma,$$

где P — принятая доверительная вероятность измерений;

$$Q(P, n) = 2,77 \text{ при } n = 2 \text{ и } P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,31 \text{ при } n = 3 \text{ и } P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,63 \text{ при } n = 4 \text{ и } P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,86 \text{ при } n = 5 \text{ и } P = 0,95;$$

σ — среднеквадратичное отклонение, характеризующее сходимость результатов определения (характеристика составляющей случайной погрешности).

Если $d_k \leq d_n$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной и по ним может быть вычислен результат определения компонента в рабочей пробе.

Нормы точности при определении показателей качества воды приведены в ГОСТ Р 51232-98 и представлены в табл. П.2.1.

Таблица П.2.1

**Допускаемое относительное среднее квадратичное
отклонение измерений**

Наименование показателя	Диапазон значений определяемого показателя	Значение допускаемого относительного среднего квадратичного отклонения σ , %
Хлор-ион (Cl^-), мг/дм ³	До 150 свыше 150	30 10
Сульфат-ион (SO_4^{2-}), мг/дм ³	До 50 свыше 50	> 30 30
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	До 3,0 свыше 3,0	30 10
Нитрат-ион (NO_3^-), мг/дм ³	До 10 свыше 10	30 20

Окончание табл. П.2.1

Наименование показателя	Диапазон значений определяемого показателя	Значение допускаемого относительного среднего квадратичного отклонения σ , %
Железо, мг/дм ³	До 0,2 свыше 0,2	30 20
Фторид-ион (F^-), мг/дм ³	До 0,3 свыше 0,3	30 20
Сухой остаток, мг/дм ³	До 50 свыше 50	> 30 30
pH		0,2 единицы pH
Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-), мг/дм ³	До 180 свыше 180	30 10
Карбонат-ион (CO_3^{2-}), мг/дм ³	До 180 свыше 180	30 10
Кальций-ион (Ca^{2+}), мг/дм ³	До 120 свыше 120	30 10
Магний-ион (Mg^{2+}), мг/дм ³	До 80 свыше 80	30 10
Натрий-ион (Na^+), мг/дм ³	До 50 свыше 50	> 30 30
Аммоний-ион (NH_4^+), мг/дм ³	До 0,5 свыше 0,5	30 20
Нитрит-ион (NO_2^-), мг/дм ³	До 0,5 свыше 0,5	30 20

Нормы погрешности измерений показателей состава воды на уровне нормативов качества воды ($\pm \delta_{\text{н}}$, %) приведены в ГОСТ 27384 и представлены в табл. П.2.2. В качестве норм погрешности измерений (в ряде нормативных документов применяется понятие «норма точности измерений») приняты значения верхней и нижней границ наибольшего допускаемого интервала ($-\delta_{\text{н}} \leq \delta \leq +\delta_{\text{н}}$, %), в котором с принятой доверительной вероятностью $P = 0,95$ должна находиться погрешность измерения.

Таблица П.2.2

Нормы погрешности измерения показателей качества воды

Наименование показателя	Норма погрешности $\pm \delta_n, \%$
Температура, °С	0,1
Прозрачность, см	10
Мутность, мг/дм ³	10
Цветность, град.	10
Общая минерализация (сухой остаток), мг/дм ³	5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	15
Щелочность общая, мг-ЭКВ/дм ³	25
Водородный показатель pH, единица pH	0,2
Аммоний-ион, мг/дм ³	25
Гидрокарбонат ион, мг/дм ³	10
Алюминий, мг/дм ³	30
Железо (суммарно), мг/дм ³	25
Жесткость общая, мг-ЭКВ/дм ³	5
Йодид-ион, мг/дм ³	25
Кальций, мг/дм ³	10
Кремний, мг/дм ³	25
Магний, мг/дм ³	25
Марганец (суммарно), мг/дм ³	25
Нефтепродукты (суммарно), мг/дм ³	50
Нитраты, мг/дм ³	15
Нитриты, мг/дм ³	25
ПАВ, мг/дм ³	25
Сероводород растворенный, мг/дм ³	50
Сульфат-ион, мг/дм ³	15
Фторид-ион, мг/дм ³	25
Хлорид-ион, мг/дм ³	25
Хлор остаточный свободный, мг/дм ³	30

Основные факторы, определяющие точность проводимого анализа

Точность выполнения анализа определяют:

- 1) точность отбора пробы и измерения объемов титрованных и других растворов;
- 2) качество растворов, которое может ухудшаться при их загрязнении, неправильном (в теплом месте или на свету) или длительном (выше установленного гарантийного срока) хранении;
- 3) полнота учета присутствующих примесей в анализируемой воде, которые могут мешать измерению;
- 4) погрешности при снятии показаний;
- 5) точность концентрации титрованных растворов (рекомендуется периодически выполнять контрольное титрование, на которое даны ссылки в методике проведения соответствующих анализов);
- 6) чистота химической посуды, используемой при анализе;
- 7) условия проведения анализа: температура используемых при анализе растворов должна быть близка к 20 °C, поскольку вся мерная посуда калибруется и градуируется при этой температуре (отклонение температуры более чем на 2–3 °C в ту или другую сторону может привести к значительной ошибке в измерении объема);
- 8) количество выполняемых анализов: желательно проводить не менее двух параллельных определений (параллельными можно считать такие, которые выполняются одновременно или последовательно при идентичных условиях);
- 9) использование для приготовления растворов реактивов и мытья химической посуды дистиллированной воды, соответствующей требованиям технических условий (приведены в табл. П.3.1).

Таблица П.3.1

**Технические требования, предъявляемые
к дистиллированной воде**

Наименование показателя	Нормативное значение, не более
Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм ³	5,00
Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей (NH_4^+), мг/дм ³	0,02
Массовая концентрация нитратов (NO_3^-), мг/дм ³	0,20
Массовая концентрация сульфатов (SO_4^{2-}), мг/дм ³	0,50
Массовая концентрация хлоридов (Cl^-), мг/дм ³	0,02
Массовая концентрация алюминия (Al^{3+}), мг/дм ³	0,05
Массовая концентрация железа (Fe), мг/дм ³	0,05
Массовая концентрация кальция (Ca^{2+}), мг/дм ³	0,80
Массовая концентрация меди (Cu^{2+}), мг/дм ³	0,02
Массовая концентрация свинца (Pb^{2+}), мг/дм ³	0,05
Массовая концентрация цинка (Zn^{2+}), мг/дм ³	0,20
Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO_4 , мг/дм ³	0,08
Величина pH воды	В пределах 5,4–6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С, см/м	$5 \cdot 10^{-4}$

Приложение 4

Методы определения и нормативные характеристики показателей качества воды

Таблица П.4.1

Нормативные значения показателей качества питьевой воды и методы их определения

Наименование показателя	Метод определения	Диапазон измеряемых значений показателя	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01, не более
Органолептические показатели			
Запах	Органолептический		2 балла
Вкус	Органолептический		2 балла
Цветность	Колориметрический	0–80 град.	20 град.
Прозрачность	По шрифту	1–35 см	Не нормируется
Мутность (по каолину)	Колориметрический	1–100 мг/дм ³	1,5 мг/дм ³
Обобщенные показатели			
pH	Электрометрический	0–14 ед. pH	6–9 ед. pH
Общая минерализация (сухой остаток)	Весовой		1000 мг/дм ³
Щелочность	Титриметрический		Не нормируется
Кислотность	<<		<< <<
Растворенный кислород	<<	0,1–15 мг O ₂ /дм ³	<< <<
ХПК	<<	4,0–80,0 мг O ₂ /дм ³	<< <<
Окисляемость перманганатная	<<	0,5–10,0 мг/дм ³	5,0 мг/дм ³

Окончание табл. П.4.1

Наименование показателя	Метод определения	Диапазон измеряемых значений показателя	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01, не более
Активный хлор: свободный связанный	Титриметрический	0,05–0,00 мг/дм ³	В пределах 0,3–0,5 мг/дм ³
		<<	В пределах 0,8–1,2 мг/дм ³
	<<	0,05–10,00 мг/дм ³	7,0 мг-экв/дм ³
Общая жесткость	<<	0,05–10,00 мг-экв/дм ³	
Массовая концентрация катионов			
Алюминий (Al^{3+})	Колориметрический	0,04–0,60 мг/дм ³	0,5 мг/дм ³
Железо, суммарно ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)	<<	0,1–1,5 мг/дм ³	0,3 мг/дм ³
Кальций (Ca^{2+})	Титриметрический	2,0–500,0 мг/дм ³	Не нормируется
Магний (Mg^{2+})	<<	1,0–100,0 мг/дм ³	<< <<
Натрий и калий ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)	Расчетный		<< <<
Массовая концентрация анионов			
Гидрокарбонат (HCO_3^-)	Титриметрический	10–2500 мг/дм ³	Не нормируется
Карбонат (CO_3^{2-})	<<	10–25000 мг/дм ³	<< <<
Нитраты (NO_3^-)	Колориметрический	0,0–50,0 мг/дм ³	45,0 мг/дм ³
Нитриты (NO_2^-)	<<	0,0–1,0 мг/дм ³	3,0 мг/дм ³
Сульфаты (SO_4^{2-})	Титриметрический	25–500 мг/дм ³	500 мг/дм ³
Фторид-ион (F^-)	Колориметрический	0,3–2,0 мг/дм ³	1,2–1,5 мг/дм ³ (в зависимости от климатического района)
Хлорид-ион (Cl^-)	Титриметрический	20–1000 мг/дм ³	350 мг/дм ³
Полифосфат (PO_4^{3-})	Колориметрический	0,2–4,0 мг/дм ³	3,5 мг/дм ³
Основные органические загрязнители			
Нефтепродукты, суммарно	ИК-спектрофотометрический	0,02–2,00 мг/дм ³	0,1 мг/дм ³
ПАВ анионоактивные	Флуориметрический	0,025–2,000 мг/дм ³	0,5 мг/дм ³
Фенольный индекс	Колориметрический	0,001–1,000 мг/дм ³	0,25 мг/дм ³

Приложение 5

Методы хранения и консервации проб воды

Таблица П.5.1

Методы хранения и консервации проб для определения показателей качества воды

Наименование показателя	Материал емкости для хранения пробы	Метод хранения и консервации пробы	Максимально рекомендуемый срок хранения пробы
pH	Полимерный материал или стекло		
Общая минерализация (сухой остаток)	То же	Охлаждение до 2–5 °C	24 ч
Общая жесткость	То же		<< <<
Окисляемость перманганатная	Стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2–5 °C и хранение в темном месте	2 сут.
Кислотность и щелочность	Полимерный материал или стекло	Охлаждение до 2–0 °C	24 ч
ХПК	Стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2–5 °C и хранение в темном месте	<< <<
Взвешенные вещества	Полимерный материал или стекло		<< <<
Аммиак и ионы аммония (суммарно)	То же	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2–5 °C	<< <<

Окончание табл. П.5.1

Наименование показателя	Материал емкости для хранения пробы	Метод хранения и консервации пробы	Максимально рекомендуемый срок хранения пробы
Алюминий	Полимерный материал	Подкисление серной кислотой до pH менее 2	1 мес.
Гидрокарбонаты	То же	Охлаждение до 2–5 °C	24 ч
Диоксид углерода	То же		Не подлежит хранению
Железо (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес.
Кальций	Полимерный материал или стекло		24 ч
Кислород	Полимерный материал	Фиксация кислорода при отборе проб и хранение в темном месте	4 сут.
Кремний	То же	Охлаждение до 2–5 °C	5 сут.
Магний	Полимерный материал или стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес.
Марганец (суммарно)	Полимерный материал	То же	<< <<
Нефть и нефтепродукты	Стекло	Экстракция (по возможности на месте) и охлаждение до 2–5 °C	24 ч
Нитраты	Полимерный материал или стекло	Подкисление до pH менее 2 или охлаждение до 2–5 °C или добавление 2–4 см ³ хлороформа и охлаждение до 2–5 °C	<< <<
Нитриты	То же	Охлаждение до 2–5 °C	<< <<
Сульфаты	То же	То же	7 сут.
Фториды	Полимерный материал		1 мес.
Хлориды	То же		<< <<

Приложение 6

Основные правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие общие правила:

- 1) избегать попадания реагентов и растворов на слизистые оболочки (рот, глаза), кожу, одежду;
- 2) обращать внимание на герметичность упаковки реагентов, а также на наличие хорошо и однозначно читаемых этикеток;
- 3) избегать вдыхания реагентов, особенно образующих пыль или пары;
- 4) при работе со стеклянной посудой соблюдать осторожность во избежание порезов;
- 5) при отборе растворов пипетками пользоваться резиновыми грушами (не втягивать растворы в пипетку ртом);
- 6) образующиеся при работе отработанные растворы, даже несмотря на их малые количества, необходимо сливать в отдельную хорошо закрывающуюся посуду и проводить их нейтрализацию раствором щелочи или кислоты с концентрацией 5–10 %;
- 7) при разбавлении концентрированных кислот и щелочей приливать небольшими порциями кислоту или щелочь в воду (при непрерывном перемешивании), а не наоборот;
- 8) при приготовлении концентрированных растворов щелочей или при разбавлении водой концентрированных кислот использовать термостойкую посуду, так как в результате этих операций выделяется большое количество тепла;
- 9) при попадании концентрированного раствора кислоты на кожу промывать место ожога струей воды в течение

нескольких минут, после чего обработать обожженное место 3 % раствором питьевой соды;

- 10) при ожоге концентрированными растворами щелочей промыть обожженное место струей воды, после чего обработать 1 % раствором уксусной или борной кислоты и снова промыть водой;
- 11) соблюдать правила работы с едкими веществами и растворами;
- 12) все работы, связанные с выделением вредных паров и газов, должны проводиться в вытяжных шкафах.

Список рекомендуемой литературы

- Алексеев Л. С. Контроль качества воды / Л. С. Алексеев. — М. : ИНФРА-М, 2007.
- Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : в 2 т. / под ред А. А. Ищенко. — М. : Изд-во «Академия», 2010.
- Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология / Н. Ф. Возная. — М. : Высш. шк., 1983.
- Государственный контроль качества воды : Справочник технического комитета по стандартизации. — М. : Изд-во стандартов, 2001.
- Деррфель К. Статистика в аналитической химии / К. Деррфель. — М. : Мир, 1994.
- Карюхина Т. А. Химия воды и микробиология. — 3-е изд., перераб. и доп. / Т. А. Карюхина, И. Н. Чурбанова. — М. : Стройиздат, 1995.
- Кутолин С. А. Химия воды и микробиология / С. А. Кутолин, Г. М. Писицченко. — Новосибирск : Изд-во СГУПСА, 2011.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1980.
- Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 1999.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы: Взамен СанПиН 2.1.4.559-96 : Утв. Постановлением гл. гос. санитар. врачом РФ 26.09.01 № 24. Введ. 2002-01-01. Изд. офиц. / Госсанэпиднадзор Минздрава России. — М. : Минздрав России, 2002.
- Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды : в 2 ч. / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. — Киев : Наук. думка, 1980.
- Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. — М. : МГУ, 2007.
- Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа : учеб. пособие / Ю. А. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. — М. : Изд-во ГЭОТАР-Медиа, 2012.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. КАЧЕСТВА И СВОЙСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ.....	5
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	35
2.1. Весовой анализ	35
2.2. Объемный анализ.....	39
2.3. Колориметрический анализ	53
2.4. Электрометрический анализ.....	57
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	59
Лабораторная работа 1. Определение общего содержания примесей в воде (плотного остатка), сухого остатка	60
Лабораторная работа 2. Определение содержания взвешенных веществ.....	61
Лабораторная работа 3. Определение цветности воды	64
Лабораторная работа 4. Определение активной реакции воды (рН)	67
Лабораторная работа 5. Определение щелочности воды.....	71
Лабораторная работа 6. Определение кислотности воды.....	76
Лабораторная работа 7. Определение жесткости воды и содержания кальция и магния.....	81
Лабораторная работа 8. Умягчение воды	87
Лабораторная работа 9. Определение окисляемости воды.....	90
Лабораторная работа 10. Определение константы гидролиза.....	93
Лабораторная работа 11. Определение сульфат-ионов	96
Лабораторная работа 12. Приготовление раствора соли из двух растворов различной концентрации	99
Лабораторная работа 13. Приготовление раствора соляной кислоты определенной нормальности.....	101
Лабораторная работа 14. Определение растворенного кислорода.....	103
Лабораторная работа 15. Определение хлоридов в природной воде	106
Лабораторная работа 16. Определение содержания железа	108
Лабораторная работа 17. Общий анализ воды	111
Заключение.....	113

<i>Приложение 1.</i> Способы выражения концентрации растворов	116
<i>Приложение 2.</i> Оценка достоверности измерения концентраций различных веществ в растворах.....	120
<i>Приложение 3.</i> Основные факторы, определяющие точность проводимого анализа	127
<i>Приложение 4.</i> Методы определения и нормативные характеристики показателей качества воды	129
<i>Приложение 5.</i> Методы хранения и консервации проб воды.....	131
<i>Приложение 6.</i> Основные правила техники безопасности при работе в химической лаборатории	133
Список рекомендуемой литературы.....	135

Учебное издание

Аксенов Валентин Иванович
Ушакова Людмила Ивановна
Ничкова Ирина Ивановна

ХИМИЯ ВОДЫ

Аналитическое обеспечение
лабораторного практикума

Учебное пособие

Зав. редакцией *M. A. Овечкина*
Редактор *T. A. Федорова*
Корректор *T. A. Федорова*
Компьютерная верстка *H. Ю. Михайлов*

План выпуска 2014 г. Подписано в печать 18.07.2014.
Формат 60 × 84 1/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 6,8. Усл. печ. л. 8,13. Тираж 100 экз. Заказ № 1466.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13.
Факс +7 (343) 358-93-06.
E-mail: press-urfu@mail.ru

Для заметок

