

Вр хр 2015

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

Филимонова Е.А., Гоманюк Л.А.

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ ВОД



МОСКВА
МАКС Пресс
2014

122



07551766

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

Филимонова Е.А., Гоманюк Л.А.

**Практическое руководство
по химическому анализу
природных вод**

Учебно-методическое пособие

*Допущено УМС геологического факультета МГУ
в качестве учебного пособия*



МОСКВА – 2014



УДК 543.3(075.8)
ББК 24.4:26.2я73
Ф53

Печатается по решению Ученого Совета геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Рецензенты:

И.В. Галицкая – доктор геол.-мин. наук, зав. лабораторией
(Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН)

Т.А. Киреева – канд. геол.-мин.наук, с.н.с. (МГУ имени М.В.Ломоносова)

Филимонова Е.А., Гоманюк Л.А.

Ф53 **Практическое руководство по химическому анализу природных вод:** Учебно-методическое пособие. – М.: МАКС Пресс, 2014. – 50 с.
ISBN 978-5-317-04915-7

Главная цель настоящего пособия – научить читателя определять основные физические свойства и компоненты химического состава воды из природных источников, при помощи которых можно сделать вывод о качестве отобранной воды. В книге представлены теория и методы проведения физико-химических и химических анализов воды.

Учебно-методическое пособие предназначено для учащихся общеобразовательных школ, в том числе с углубленным изучением химии и биологии, и студентов младших курсов естественных факультетов вузов. Оно может быть использовано педагогами дополнительного образования для проведения лабораторных работ с юными натуралистами и будет полезным всем интересующимся химическим составом природных вод.

В приложении к руководству приведены цветные колориметрические шкалы, необходимые для выполнения анализа, а также примеры изменения окраски при титровании для некоторых компонентов.

Ключевые слова: аналитическая химия, химический анализ, подземные воды, гидрогеохимия.

УДК 543.3(075.8)
ББК 24.4:26.2я73

Filimonova E.A., Gomanjuk L.A.

Tutorial of chemical analysis of natural water: Textbook. – М.: MAKS Press, 2014. – 50 p.

The target of this tutorial is teaching the reader to definite major physical properties and components of chemical composition of natural water sample for quality characteristics. The tutorial offers the theory and practices of analytic chemistry. The book is intended for schoolchildren with deep school study of chemistry and biology and students of freshman classes of natural faculties. It is also useful for teachers for laboratory works and all interested in groundwater chemistry. Appendix includes the color colorimetric scales and several examples of changing color during titration.

Keywords: analytical chemistry, chemical analysis, groundwater, water chemistry.

Учебно-методическое издание

ФИЛИМОНОВА Елена Александровна

ГОМАНЮК Любовь Александровна

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ ВОД

Учебно-методическое пособие

Напечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 20.12.2014 г.

Формат 60х90 1/8. Усл.печ.л. 6,25. Тираж 100 экз. Заказ 329.

Издательство ООО "МАКС Пресс". Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 527 к.

Тел. 8(495)939-3890/91. Тел./Факс 8(495)939-3891.

ISBN 978-5-317-04915-7

© Филимонова Е.А., Гоманюк Л.А., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
Глава 1. Методы анализа воды	7
Глава 2. Правила взятия пробы воды для химического анализа	12
Глава 3. Физические свойства воды и методика их определения	14
3.1. Мутность	14
3.2. Цвет	14
3.3. Запах	15
3.4. Вкус и привкус	16
Глава 4. Химические и физико-химические методы анализа воды	17
4.1. Правила техники безопасности	17
4.2. Колориметрический метод	18
<i>Общая характеристика метода</i>	18
<i>Посуда и приборы для проведения колориметрического анализа</i>	19
<i>Определение активной кислотности pH</i>	20
<i>Определение иона закисного железа (Fe^{2+})</i>	21
<i>Определение иона окисного железа (Fe^{3+})</i>	21
<i>Определение нитрит-иона (NO_2^-)</i>	22
<i>Определение иона аммония (NH_4^+)</i>	23
4.3. Турбидиметрический метод	24
<i>Общая характеристика метода</i>	24
<i>Посуда и приборы для проведения колориметрического анализа</i>	25
<i>Определение сульфат-иона SO_4^{2-}</i>	25
4.4. Титриметрический метод	28
<i>Общая характеристика метода</i>	28
<i>Мерная посуда, применяемая в титриметрическом анализе</i>	29
<i>Техника титрования</i>	31
<i>Ошибка титриметрического метода</i>	32
<i>Определение свободной углекислоты (CO_2 своб.)</i>	33
<i>Определение карбонат-иона (CO_3^{2-})</i>	34
<i>Определение гидрокарбонат-иона (HCO_3^-)</i>	34
<i>Определение общей жёсткости (ионов $Ca^{2+} + Mg^{2+}$)</i>	35
<i>Определение иона кальция (Ca^{2+})</i>	38
<i>Определение иона хлора (Cl^-)</i>	39
4.5. Расчетный метод определения химического состава	41
<i>Определение иона магния (Mg^{2+})</i>	41
<i>Определение иона натрия (Na^+)</i>	41
<i>Определение общей минерализации</i>	42
Оценка полученных результатов и качество воды	43
Литература	48
Приложения	49

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Практическое руководство по химическому анализу природных вод» предназначено для учащихся общеобразовательных школ, в том числе с углубленным изучением химии и биологии, и студентов младших курсов естественных факультетов ВУЗов. Пособие может быть использовано педагогами дополнительного образования для проведения лабораторных работ с юными натуралистами и будет полезным всем интересующимся химическим составом природных вод.

Главная цель настоящего пособия – научить читателя определять основные физические свойства и главные компоненты химического состава воды, при помощи которых можно сделать вывод о качестве отобранной воды. Пособие представляет собой пошаговую инструкцию проведения химического анализа природной или водопроводной воды, начиная от правил отбора пробы воды и заканчивая оценкой полученных результатов.

В пособии представлены теория и методика проведения физико-химических (колориметрический и турбодиметрический) и химических (титриметрический) методов анализа воды. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем посуда и приборы, используемые в данном методе, после методика определения конкретного компонента с перечнем всех необходимых реактивов и ходом анализа.

Пособие включает определение физических свойств воды (мутность, цвет, запах, вкус), активной кислотности pH , содержания макрокомпонентов (кальция, магния, гидрокарбоната, сульфата, хлорида, натрия), некоторых микрокомпонентов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NH_4^+), расчет минерализации, составление формулы Курлова для выражения химического состава и краткие сведения о нормативах для полученных свойств и состава воды.

В приложении к руководству приведены колориметрические шкалы, необходимые для выполнения анализа, а также примеры изменения окраски при титровании для некоторых компонентов.

Пособие написано на основе многолетнего опыта преподавания цикла геологических наук в геологической школе МГУ имени М.В. Ломоносова, а также проведения лабораторных практикумов по определению химического состава воды для студентов геологического факультета МГУ.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и отзывы, направленные на улучшение пособия. Отзывы и замечания следует направлять по адресу ea.filimonova@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Вода – это самое главное вещество на Земле после кислорода. Значение воды на нашей планете переоценить сложно. Благодаря воде появились первые живые организмы, вода входит в состав всех живых существ на Земле (организм человека на 75 % состоит из воды, а головной мозг на 85%), без воды не может существовать ни один из биологических видов.

Вода формирует водную оболочку Земли – гидросферу. Около 71 % поверхности Земли покрыто водой (океаны, моря, озёра, реки, льды) – 361,13 млн км². Вода на Земле находится в постоянном круговороте, и убыль её в одном звене сразу же восполняется за счёт поступления из другого. Воды рек, ручьев, подземные воды растворяют, размывают и переносят громадные объёмы горных пород, изменяя облик Земли, создавая причудливые формы рельефа.

В воде принадлежит важнейшая роль в геологии, истории планеты: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы с ней сравниться по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Не только земная поверхность, но и глубокие – в масштабе биосферы – части планеты определяются, в самых существенных своих проявлениях, ее существованием и ее свойствами» (В.И. Вернадский).

Вода применяется также во всех областях хозяйственной деятельности человека, практически невозможно назвать какой-либо производственный процесс, в котором не использовалась бы вода. В связи с бурным развитием промышленности, ростом населения городов потребность в воде увеличивается, причём в воде определённого качества (химического состава). Во многих отраслях производства требования, предъявляемые к качеству используемой воды выше, чем для воды хозяйственно-питьевого назначения. Конечно, сейчас существуют самые разные системы водоподготовки, которые позволяют «довести до кондиции» практически любую воду. Однако это всегда дополнительные затраты, поэтому, если есть альтернатива использовать природную воду с лучшими качественными показателями, как правило, производитель предпочтёт так и поступить. Поэтому сегодня первостепенное значение приобретают вопросы охраны водных ресурсов от загрязнения и истощения.

Вода, являющаяся основой большинства природных и антропогенных растворов, представляет собой уникальное химическое соединение. Большинство физических и физико-химических свойств воды аномальны, что объясняется особенностями её структуры (диполь). Они же объясняют и её очень высокую растворяющую способность. Одной из наиболее важных аномалий воды, с которой связана её уникальная растворяющая способность, является очень высокая диэлектрическая проницаемость. Именно это свойство объясняет активное химическое взаимодействие природных вод с окружающей средой, растворение горных пород, широкое разнообразие химического состава.

Кроме водорода и кислорода (входящих в химическую формулу воды), в природных водах (дождевых, речных, морских, подземных) содержится множество химических элементов: C, Cl, S, N, Si, Na, Ca, Mg, K, Fe. В природных водах встречаются P, F, Br, B, I, Sr, Cu, As, Pb, Zn, Ag, Hg, U, Ra, Li и др, можно определить до 70 элементов, из которых только небольшая часть присутствует в значительных количествах. Основой химического состава является ограниченный набор ионов: анионы CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- ,

SO_4^{2-} , катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . Перечисленные ионы являются типичными для большинства природных вод и называются **макрокомпонентами**. Их содержание достигает десятков и сотен мг/л. Эти ионы представляют основу стандартного комплекса анализа природных вод, их определение наряду с физическими свойствами (мутность, цвет, запах, вкус) является обязательным при проведении любого исследования химического состава воды.

Остальные ионы называются **микрокомпонентами**, и обычно их концентрация составляет десятые-сотые мг/дм³. В чуть больших количествах (обычно первые мг/дм³) присутствуют NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NO_3^- и некоторые другие ионы, иногда их выделяют в отдельную группу и называют мезокомпонентами.

Гидрохимия – наука о химическом составе природных вод и закономерностях его изменения в зависимости от химических, физических и биологических процессов, протекающих в окружающей среде. Выделяется химия рек и озёр, химия моря, химия подземных и атмосферных вод.

Химия поверхностных вод изучает химический состав воды в реках, озёрах, искусственных водоёмах, его изменения по территории или акватории и по глубинам, сезонные и суточные колебания, а также условия формирования состава в зависимости от окружающей среды. Большое значение приобретает прогнозирование химического состава водохранилищ, создаваемых в засушливых областях и борьба с загрязнениями, вносимыми в водоёмы. Исследования соляных озёр, богатых минеральным сырьём, очень важны для химической промышленности.

Химия моря включает изучение солёности, содержания микроэлементов, биогенных веществ и растворённых газов в морской воде; генезиса и процессов преобразования органических веществ; процессов взаимодействия морской воды с речной и морскими донными осадками.

Химия подземных вод (гидрогеохимия) изучает вопросы формирования и преобразования химического состава грунтовых и межпластовых вод, процессы взаимодействия воды с окружающими породами, гидрохимические проблемы использования подземных вод для питьевых и технических целей, влияния на качество подземных вод антропогенных факторов. Большое значение издавна имеет изучение лечебных минеральных вод (Боржоми, Ессентуки и др.) и вод, используемых в промышленных целях, т.е. как химическое сырьё и в качестве теплоносителя.

Знание химического состава воды определяет качество воды, т.е. ее пригодность для конкретных видов водопользования. Знать качество воды необходимо для таких областей практической деятельности, как водоснабжение, орошение, рыбное хозяйство. Гидрохимические сведения важны для оценки коррозии строительных материалов (бетон, металлы), для характеристик минеральных вод, при поисках полезных ископаемых (нефть, рудные месторождения, радиоактивные вещества) и т.д. Изучение химического состава воды приобретает громадное значение при борьбе с загрязнением.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВОДЫ

По мнению большинства исследователей, идеально «чистой» воды на Земле просто не существует. В воде всегда в тех или иных количествах присутствуют минеральные, органические вещества, газы и микроорганизмы (чаще всего бактерии). Растворённые вещества могут содержаться в воде в различных формах, иметь различный изотопный состав.

Понятие «анализ воды» включает исследование её физических, в частности органолептических, свойств, химического, в том числе газового и бактериологического, состава. Набор определяемых компонентов и уровень требуемой точности их анализа, диктующий необходимость применения тех или других методик, определяются целями исследований.

Состав и свойства воды определяются методами *аналитической химии*, раздела химии, разрабатывающий на основе фундаментальных законов физики и химии принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа химического состава вещества.

Выделяется качественный и количественный анализы. Задача качественного анализа – определение (открытие, обнаружение) химических элементов, ионов, атомов, молекул в анализируемом веществе.

Количественный анализ – это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, атомов, молекул, ионов в анализируемом веществе. Конечным результатом *количественного анализа* является экспериментально найденное значение концентрации или массовой доли. Например, в результате анализа установлено, что в исследуемой пробе воды содержится 47,8 мг/л Ca^{2+} .

Задачи качественного и количественного анализа можно решать химическими, физическими и физико-химическими методами. В основе *химических методов* лежит какая-либо химическая реакция, удовлетворяющая необходимым требованиям. К количественным химическим методам обычно относят "классические" методы: гравиметрический анализ, титриметрический анализ, седиментационный анализ.

Физико-химические методы анализа, основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др. Это разнообразные оптические, хроматографические, электрохимические и др. методы. При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, поэтому эти методы часто называют инструментальными.

У каждого аналитического метода есть характеристики, которые собственно и определяют возможность и целесообразность его использования в каждом отдельном случае. К ним относятся: предел обнаружения, чувствительность, точность, избирательность, универсальность, локальность, быстрота, экономичность и др. Первые три из перечисленных свойств наиболее значимы для нас.

Предел обнаружения - минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом.

Чувствительность - изменение аналитического сигнала при изменении концентрации компонента, то есть, какую разницу концентраций можно «поймать» данным методом, шаг шкалы.

Точность - это свойство подразумевает как воспроизводимость метода (сходимость результатов, случайная ошибка), так и правильность метода (или систематическая ошибка метода, приборная ошибка).

Физико-химические методы анализа отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Наиболее употребительны три комплекса аналитических определений: полный, сокращённый и полевой.

Полный анализ включает определение физических, в том числе органолептических, свойств (температура, прозрачность, масса взвесей, осадок при стоянии, цвет, запах, вкус и привкус, плотность, электропроводность), величин Eh и pH , содержания ионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , Al^{3+} , молекул H_4SiO_4 , H_3BO_3 , газов H_2S , O_2 , CO_2 своб. (свободная углекислота), величины окисляемости, сухого остатка. По данным анализа вычисляются жёсткость общая, карбонатная, количество CO_2 агр. (агрессивная углекислота). Полный анализ проводится в стационарной лаборатории с применением наиболее точных аналитических методик.

Сокращённый анализ включает те же позиции, за исключением Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , которые определяются расчётом, а также окисляемости, Eh , Al^{3+} , H_2S , H_3BO_3 . Он может выполняться с помощью стандартных полевых гидрогеохимических лабораторий в экспедиционных условиях в специально оборудованном помещении. Применяется при массовом обследовании химического состава вод региона.

Полевой анализ проводится с помощью специальных облегчённых маршрутных лабораторий с полиэтиленовой посудой, позволяющих проводить ориентировочную оценку содержания Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , H_2S , O_2 , CO_2 своб., а также pH и физических свойств непосредственно на источнике. Недостаточная точность полевого анализа несколько компенсируется возможностью определения неустойчивых компонентов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Fe^{2+} , O_2 , CO_2 своб.). Полевые методы применяются для получения предварительной характеристики химического состава вод района, иногда позволяют выявлять аномалии и служат основанием для отбора проб на полный и сокращённый анализы.

В комплекс массовых гидрохимических исследований входит также полуколичественный спектральный анализ сухого остатка воды, дающий возможность ориентировочно определить состав и количество микрокомпонентов.

Применяются различные методы аналитической химии: при полевом анализе - титриметрические, колориметрические, турбидиметрические; при сокращённом и полном, кроме того, инструментальные (фотометрия пламени, фотоколориметрия, спектрофотометрия, потенциометрия, радиометрия, хроматография и др.).

Методы полевого анализа менее точные и чувствительные, чем методы, используемые в специализированных лабораториях, однако, у них есть и неоспоримые преимущества. Данные методы оперативные (они позволяют определять неустойчивые компоненты химического состава непосредственно на источнике) и экономичные.

Полевая лаборатория рассчитана на проведение 200-300 анализов, она устойчива к изменениям окружающей среды, не требует электричества и наличия водопровода, транспортабельна. Полевая лаборатория анализа воды исключительно проста по своей конструкции и выбору аналитических методик, что обеспечивает возможность работы на ней людей без специальной квалификации химика-аналитика.

Концентрационные формы

Для выражения результатов химических анализов обычно используются следующие три формы выражения концентрации:

- 1) *весовая* (г/л, мг/л, г/кг, мг/кг);
- 2) *эквивалентная* (мг-экв/л, г-экв/л, мг-экв/кг, г-экв/кг) вычисляется делением массы вещества на его эквивалентную массу;
- 3) *процент-эквивалентная* (%-экв) - доля (%) каждого иона в общей (принимаемой обычно за 100 %) сумме миллиграмм-эквивалентов ионов одного знака (катионов или анионов). Эта форма позволяет сравнивать химический состав подземных вод разной минерализации и оценивать относительную роль каждого иона в их составе.

Вспомним, что понимается под «эквивалентом вещества». *Эквивалент* – масса химического элемента, которая присоединяет или замещает массу водорода, равную его атомной массе (1,0079) (или массу кислорода, равную половине его атомной массы). Другими словами, *эквивалентом* вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. *Эквивалентной массой* называется масса 1 эквивалента вещества.

Мы будем работать с концентрациями ионов. Чтобы для иона найти эквивалентную массу, необходимо его мольную массу (массу, которая дана в таблице Менделеева) разделить на число зарядов. Например, определим эквивалентную массу для иона Cl^- : мольная масса - 35,5 г, заряд - (-1), то есть число зарядов равно единице, следовательно, эквивалентная масса для иона хлорида $35,5/1 = 35,5$ г. Для сульфат-иона SO_4^{2-} : мольная масса - $32 + 16 \cdot 4 = 96$ г, заряд - (-2), то есть число зарядов равно 2, следовательно, эквивалентная масса для сульфат-иона $96/2 = 48$ г. Для иона закисного железа Fe^{2+} : мольная масса - 56 г, заряд - (+2), то есть число зарядов равно 2, следовательно, эквивалентная масса для иона закисного железа $56/2 = 28$ г. Для иона окисного железа Fe^{3+} : мольная масса - 56 г, заряд - (+3), то есть число зарядов равно 3, следовательно, эквивалентная масса для иона окисного железа $56/3 = 19$ г.

Теперь вспомним, как перейти от эквивалентной концентрации вещества к весовой, так как мы будем использовать этот пересчёт при обработке полученных результатов анализа. Итак, перемножив эквивалентную концентрацию и эквивалентную массу иона, можно перейти к его весовой концентрации. Например, в результате проведённого анализа в исследуемой пробе воды эквивалентная концентрация хлоридов составляет 2 г-экв/л, тогда весовая концентрация Cl^- равна $2 \cdot 35,5$ (смотри выше) = 71 г/л. Соответственно, для перехода от весовой концентрации к эквивалентной необходимо совершить обратное действие: разделить весовое содержание компонента на его эквивалентную массу.

Осталось разобраться, как узнать процент-эквивалентную концентрацию. Для нас исследуемая вода представляет собой природный раствор, который является *электронейтральным*, то есть количество миллиграмм-эквивалентов анионов

(отрицательно заряженных ионов) равно количеству миллиграмм-эквивалентов катионов (положительно заряженных ионов). Одноимённо заряженные ионы складывают и каждую сумму принимают за 100%:

$$\sum_A = \sum_K = 100 \%$$

Зная, что величину минерализации на 95 % обеспечивают макрокомпоненты, в данном расчёте, как правило, учитываются только они (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Далее рассчитываются доли (%) каждого иона в $\sum_A$. Пример расчёта приведён в таблице 1:

Таблица 1. Химический состав подземных вод

Наименование компонентов		Содержание компонентов		
		мг/л	мг-экв/л	экв-%/л
Катионы	Калий	7,2	0,2	2
	Натрий	40,4	1,8	22
	Магний	34	2,8	34
	Кальций	67,3	3,4	42
	Сумма катионов	148,9	8,2	100
Анионы	Хлориды	28,4	0,8	10
	Сульфаты	88	1,8	22
	Гидрокарбонаты	341,7	5,6	68
	Сумма анионов	458,1	8,2	100
Минерализация, мг/л		607,0		

Формула М.Г. Курлова

Конечно, количество компонентов состава и перечисленных концентрационных форм не формируют в нашем сознании представления о химическом типе исследуемой воды, согласны? А если у нас десятки или сотни проб? А если нам нужно разделить пробы воды по химическому составу на группы (классифицировать)? Как сравнить эти данные между собой? В случае необходимости нанесения гидрохимической информации на карту, каким образом избежать «перегрузки» рисунка концентрационными формами?

Оказалось, что нагляднее и удобнее для работы, представлять химический состав воды графически: в виде диаграмм, кругов-диаграмм, особых гидрохимических профилей и т.п. Графических форм выражения состава воды много, но каждая из них специфична и имеет довольно ограниченное применение на практике. Мы же уделим внимание наиболее употребимой и широко применяемой в научно-исследовательских и производственных работах так называемой формуле Курлова.

В 1921 году М.Г.Курлов предложил эту «формулу» для наглядного изображения данных химического состава минеральных вод. В настоящее время она используется для систематизации любых природных вод. Формула Курлова представляет собой псевдодробь (то есть запись в виде дроби не подразумевает никаких арифметических действий, дробная черта здесь только визуально разграничивает анионы и катионы), в числителе которой слева направо записываются анионы (в процент-эквивалентах) в порядке убывания. В знаменателе таким же способом записываются катионы. Количество

анионов и катионов округляется до целых чисел. Слева от дроби записывается величина общей минерализации воды в граммах на литр (нижним индексом справа от заглавной буквы М). Могут также показываться содержания некоторых специфических, бальнеологически ценных компонентов, температура и т.д.. Содержание газов записываются слева от минерализации в граммах на литр, справа от псевдодроби записываются водородный показатель pH , температура в градусах Цельсия, концентрации спецкомпонентов (важных для бальнеологии или промышленности) в граммах на литр, радиоактивных компонентов в нанокюри на литр.

Например, химический состав углекислых минеральных вод типа *Ессентуки №4*, выраженный формулой Курлова, выглядит следующим образом:

$$CO_2 2,5 \quad M_{8,6} \quad \frac{HCO_3 60 \quad Cl 40}{(Na+K) 89 \quad Ca 6 \quad Mg 5} \quad pH 6,7 \quad T 12,9$$

Согласно этой формуле в воде содержится 2,5 г/л CO_2 , минерализация равна 8,6 г/л, химический состав по преобладающим компонентам хлоридно-гидрокарбонатный натриевый, вода имеет слабокислую реакцию среды, холодная.

А химический состав углекислых минеральных вод типа *Ессентуки №17* выглядит так:

$$CO_2 1,5 \quad M_{13,7} \quad \frac{HCO_3 59 \quad Cl 41}{(Na+K) 92 \quad Mg 5 \quad Ca 3} \quad pH 7,0 \quad T 37,0$$

Согласно этой формуле в воде содержится 1,5 г/л CO_2 , минерализация равна 13,7 г/л, химический состав по преобладающим компонентам хлоридно-гидрокарбонатный натриевый, вода имеет нейтральную реакцию среды, тёплая.

Взгляните на формулы Курлова для трёх типов минеральных вод Пятигорска:

Пятигорск I (углекислые минеральные воды)

$$CO_2 0,6 \quad M_{6,8} \quad \frac{Cl 42 \quad HCO_3 36 \quad SO_4 22}{(Na+K) 65 \quad Ca 27 \quad Mg 8} \quad pH 6,8 \quad T 60,0$$

Пятигорск II (сероводородные минеральные воды)

$$CO_2 0,68 \quad H_2S 0,010 \quad M_{5,3} \quad \frac{Cl 40 \quad HCO_3 37 \quad SO_4 23}{(Na+K) 62 \quad Ca 31 \quad Mg 7} \quad pH 6,5 \quad T 49,0 \quad H_2SiO_3 0,078$$

Пятигорск III (радоновые минеральные воды)

$$CO_2 0,37 \quad M_{2,9} \quad \frac{Cl 44 \quad HCO_3 29 \quad SO_4 27}{(Na+K) 66 \quad Ca 26 \quad Mg 8} \quad pH 6,9 \quad T 19,5 \quad Rn 29,0$$

В таком представлении удобнее сравнивать химический состав, не правда ли? Сразу видно, какие компоненты преобладают, какие специфические микрокомпоненты присутствуют и в каком количестве. Это достаточно информативная, лаконичная и удобная форма выражения химического состава природных вод.

ГЛАВА 2. ПРАВИЛА ВЗЯТИЯ ПРОБЫ ВОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Первый шаг в определении химического состава воды – это правильно отобранная проба воды. Тщательность и правильность отбора пробы являются одним из необходимых условий получения достоверных результатов. Для обеспечения чистоты и максимальной сохранности природного состава разработаны специальные правила отбора, предварительной обработки, консервации и хранения проб. Анализ воды должен производиться как можно быстрее, непосредственно после отбора пробы, если это невозможно, пробы консервируют. Существуют следующие общие требования:

1. Бутылки, предназначенные для отбора воды, тщательно моют внутри и снаружи.
2. Бутылки перед заполнением и пробки перед укупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трёх раз. Перед окончательным заполнением бутылки желательно пропустить через неё несколько объёмов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной до дна бутылки.
3. Бутылки закупоривают только стеклянными, корковыми или резиновыми пробками.
4. Если будут исследоваться физико-химические параметры пробы, одной из простых мер предосторожности, которая, однако, не достаточна для всех случаев, является заполнение сосудов под пробку. Отсутствие воздуха под пробкой уменьшает взбалтывание содержимого сосуда при транспортировании.
5. Для полевого анализа отбирают пробу воды в полиэтиленовую или стеклянную бутылку ёмкостью в 0,5 л.
6. Пробу снабжают подробной этикеткой с указанием времени и условий отбора, номера, названия водопункта и т. п. (табл. 2).

Таблица 2. Пример бланка этикетки для пробы воды

Проба №	
Место отбора	
Определенные компоненты:	Органолептические свойства:
Консервант	Цветность
Объем пробы, мл	Мутность
$T_{\text{воды}} = \quad ^\circ\text{C}$	Вкус
Пробу отобрал	Запах
	Дата отбора пробы

Предъявляются также некоторые специфические требования к отбору проб воды из определенного вида источника: из водоема, из-под крана или из скважины

Отбор пробы воды из водоема

(аквариумы, бассейны, пруды, реки, озера, водохранилища)

1. Погрузить бутылку с закрытой крышкой в водоем на глубину 0,25-0,5 м от поверхности воды и не менее 10-15 см от дна, не допуская взмучивания грунта. Из проруби пробы берут на глубине 10-15 см от нижней поверхности льда. Из больших водоемов пробы берут в нескольких местах с учетом гидробиологических особенностей каждого участка (заросли, заболоченные участки, плесы и т.д.); в однотипных по гидробиологическим условиям водоемах - в 1-2 местах на расстоянии 3-4 м от берега.

2. Открыть крышку и наполнить бутыль под самое горло, чтобы в горле бутылки не оставалась воздушная прослойка.
3. Заполнив бутыль до самого верха, необходимо немного сдавить ее стенки и герметично закрыть крышку, чтобы избежать попадания воздуха. Крышку завинтить до щелчка и больше не открывать.
4. При отборе проб широко применяют фильтрацию для удаления взвешенных веществ, осадков, водорослей и микроорганизмов во время отбора или сразу после него. Обычно для фильтрации применяют бумажный фильтр.
5. Протереть бутыль насухо и наклеить этикетку.

Отбор воды из водопровода

1. Слить воду из крана при спокойной струе в течение 3-5 минут.
2. Обмыть бутыль, не открывая крышку.
3. Открыть крышку бутылки и наполнить бутыль при спокойной струе под самое горло, чтобы в горле бутылки не оставалась воздушная прослойка.
4. Заполнив бутыль до самого верха, необходимо немного сдавить ее стенки и герметично закрыть крышку, чтобы избежать попадания воздуха. Крышку завинтить до щелчка и больше не открывать.
5. Протереть бутыль насухо и наклеить этикетку.

Отбор пробы воды из колодца

1. Зачерпнуть воду из колодца чистым ведром.
2. Обмыть бутыль с закрытой крышкой водой из ведра.
3. Открыть крышку и зачерпнуть воду из емкости (ведро и пр.), наполнив бутыль под самое горло, чтобы в горле бутылки не оставалась воздушная прослойка.
4. Заполнив бутыль до самого верха, необходимо немного сдавить ее стенки и герметично закрыть крышку, чтобы избежать попадания воздуха. Крышку завинтить до щелчка и больше не открывать.
5. Протереть бутыль насухо и наклеить этикетку.

ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ И МЕТОДИКА ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Следующим шагом в исследовании воды является определение физических свойств воды. Физические (органолептические) свойства воды являются важнейшими показателями качества, и их оценка необходима при любых гидрохимических исследованиях. К этим свойствам относятся мутность (или прозрачность), цветность, запах и вкус воды. При перспективе хозяйственно-питьевого использования подземных или поверхностных вод оценка соответствия данных показателей существующим государственным стандартам является обязательной. Их определение производится на начальном этапе анализа и может указать на содержание в воде тех или иных газов, минеральных и органических веществ.

3.1. МУТНОСТЬ

Мутность (прозрачность) воды обусловлена наличием взвешенных частиц более 100 нм (10^{-7} м) и выражается их массой на единицу объёма воды (мг/л). Для подземных вод такое явление редко встречается, поэтому для их оценки пользуются показателем прозрачности, величина которого обратна мутности. Например, в присутствии в составе воды тонких взвесей и коллоидов гидроксидов алюминия и железа, кремнекислоты, органических веществ будет наблюдаться явление опалесценции. Наибольшие значения показателя мутности обнаруживаются в коллоидных системах.

Ход определения

Для полевого определения степени мутности пробирку наполняют исследуемой водой почти доверху, ставят её на чёрную бумагу и, глядя сверху, отмечают результаты наблюдений.

Различают следующие степени мутности:

- 1) прозрачная;
- 2) слабо опалесцирующая;
- 3) опалесцирующая;
- 4) слабо мутная;
- 5) мутная;
- 6) очень мутная.

В стационарных лабораториях величину показателя мутности, как правило, определяют фотометрическим методом. Здесь производится количественное определение, то есть фиксируется не степень мутности, а количество взвеси в литре воды (мг/л).

3.2. ЦВЕТ

Окраска воды контролируется наличием в составе воды определённых веществ. Так, в случае наличия в растворе гуминовых и фульвокислот, а также их растворимых солей окисного железа окраска может меняться от слабо-жёлтой до бурой. Зеленоватую или красноватую окраску имеют воды, обогащённые соответствующими микроорганизмами, например, водорослями, зеленовато-голубую - закисным железом Fe^{2+} или сероводородом H_2S .

Ход определения

Определение цвета производят только в прозрачной воде. Если вода не прозрачна, её фильтруют. Полевое определение цветности воды заключается в следующем: пробирку белого стекла наполняют исследуемой водой почти доверху, ставят на белую бумагу и, глядя сверху, производят приближённое определение цветности, пользуясь прилагаемой

ниже таблицей 3 (характеристики в левом столбце составлены для оттенков одного цвета - жёлтого, на его место подставляется необходимый цвет):

Таблица 3. Определение цветности

Окрашивание при рассматривании сверху	Приближённая цветность по платино-кобальтовой шкале, градусы
Нет окрашивания	менее 10
Едва уловимое слабо желтоватое	10
Очень слабо желтоватое	20
Желтоватое	40
Слабожёлтое	80
Жёлтое	150
Интенсивно жёлтое	300

В аналитических лабораториях цветность определяют с помощью фотометра или спектрофотометра, получая результат в градусах цветности.

3.3. ЗАПАХ

Запах воды зависит от содержания в ней газов, минеральных и органических веществ, которые могут быть как естественного, так и искусственного происхождения. Следовательно, уловив определённый запах воды, мы можем ожидать в её составе те или иные компоненты. Например, запах сероводорода (тухлых яиц) улавливается нашими органами чувств уже при его концентрации в воде менее 1 мг/л. Поэтому помимо интенсивности запаха, обычно даётся и его характеристика (гнилостный, землистый, хлорный и т.д.).

Ход определения

Для определения запаха пробирку наполняют исследуемой водой примерно на $\frac{3}{4}$, закрывают её пробкой, несколько раз встряхивают, затем вынимают пробку и сразу нюхают. Интенсивность запаха оценивается по пятибалльной шкале (табл. 4):

Таблица 4. Определение запаха

Интенсивность запаха, балл	Характеристика запаха	Проявление запаха
0	никакого запаха	отсутствие ощутимого запаха
1	очень слабый	запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
2	слабый	запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на то его внимание
3	заметный	запах, легко обнаруживаемый; он может быть причиной того, что вода неприятна для питья
4	отчётливый	запах привлекает внимание; он может заставить воздержаться от питья
5	очень сильный	запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Помимо этого описывается характер запаха: землистый, затхлый, плесневый, болотный, травянистый, хлорный, нафталиновый, сероводородный и т.п. Если вода пахнет сероводородом, его присутствие дополнительно проверяют при помощи свинцовой бумажки. Для этого свинцовую бумажку смачивают дистиллированной водой и держат над водой в пробирке. При наличии сероводорода свинцовая бумажка чернеет.

3.4. ВКУС И ПРИВКУС

Вкус и привкус воды обусловлены наличием в ней растворённых минеральных и органических веществ и газов. Вкусовые качества воды важны для её использования в питьевых целях. Для вкуса существуют четыре основных определения: сладкий, солёный, горький, кислый. Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами и уточняют основные понятия: металлический, содовый и др. Интересно, что по вкусу можно даже определять концентрации некоторых элементов. Например, при концентрации хлоридов натрия до 500 мг/л вода имеет сладковатый привкус, при содержании более 500 мг/л - солоноватый. При концентрации сульфатов более 500 мг/л появляется неприятный горьковатый привкус, и вода приобретает слабительные свойства, при концентрации железа более 0,3 мг/л появляется терпкий или чернильный привкус. Гидрокарбонаты кальция и магния, а также свободная углекислота придают воде приятный свежий привкус.

Таблица 5. Определение вкуса

<i>Вкусовое восприятие концентраций различных солей, в мг/л</i>			
Растворённое вещество	Вкус		
	едва ощутимый (пороговое значение)	заметный привкус	неприятный привкус
CaCl ₂	470	550	685
NaCl	165	500	660
CaSO ₄	70	140	-
FeSO ₄	1,6	4,8	-

Ход определения

Вкус воды определяют при условии отсутствия подозрений о её загрязнённости. Исследуемую воду набирают в рот небольшими порциями и не проглатывают. Отмечают не только вкус воды (солёный, сладкий, горький, кислый), но и привкусы (железистый, вяжущий, металлический и пр.).

В лабораторных условиях определение вкуса производят при температуре 20 и 60°C.

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВОДЫ

После отбора пробы и определения физических свойств исследуют химический состав воды. Для этого используют химический и физико-химический методы анализа. Прежде чем приступить непосредственно к практической части необходимо ознакомиться с правилами техники безопасности.

4.1. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. При всех экспериментальных работах в химической лаборатории соблюдать максимальную осторожность, помня, что несчастный случай происходит вследствие небрежности, невнимательности, знакомства с приборами, аппаратами и свойствами с которыми производится работа.
2. Тщательно приготовить рабочее место до начала опыта: убрать ненужные химические реактивы, пустую посуду, ненужные приборы, книги, тетради.
3. Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе, трогать вещества руками и пробовать их на вкус.
4. Наливать раствор или насыпать твердые вещества в пробирку следует осторожно, предварительно проверив, не разбито ли у пробирки дно и не имеет ли она трещин.
5. Для выполнения опытов нужно брать вещества небольшими дозами. Твердые вещества брать из баночек только сухой ложкой или сухой пробиркой.
6. Пользуясь реактивами, пробку от посуды класть на стол только в перевернутом виде, т.е. тем концом, который не входит в горлышко склянки.
7. Не оставлять склянки и банки с веществами открытыми. Взяв для проведения опыта вещество из склянки, надо сразу закрыть её пробкой и поставить на место.
8. Вещество, оставшееся неиспользованным, нельзя выливать и высыпать обратно в склянку, из которой оно было взято.
9. Внимательно читать этикетки на банках с реактивами.
10. После окончания опыта обязательно промыть посуду и убрать рабочее место.

Надо хорошо помнить, что в химической лаборатории требуется особая внимательность, добросовестность и аккуратность при выполнении лабораторных работ. Это обеспечит успех работы.

4.2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Общая характеристика метода

Физической основой колориметрии (от латинского *color* - цвет и греческого μέτρον - измеряю) является поглощение света, проходящего через раствор, компонентами раствора. Другими словами, для определения содержания искомого компонента в воде необходимо с помощью реактивов связать его в окрашенное химическое соединение, причём при различном содержании этого вещества должна меняться и интенсивность окраски раствора. Связь между интенсивностью света, прошедшего через раствор I , начальной интенсивностью света I_0 , длиной столба раствора l (см) и концентрацией окрашенного вещества C (моль/л) выражается **законом Бугера-Бэра-Ламберта**

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C},$$

где ε - молекулярный коэффициент поглощения. Экспоненциальный показатель $D = \varepsilon l C$ называют оптической плотностью раствора. Как правило, при колориметрических определениях добиваются уравнивания интенсивности окраски в исследуемой пробе I_1 и стандартном растворе I_2 известной концентрации C_2

$$I_1 = I_2,$$

тогда основной закон колориметрии упрощается и приобретает вид

$$C_1 l_1 = C_2 l_2.$$

Под стандартным раствором здесь понимается раствор известной концентрации определённого вещества, имеющий эталонную окраску.

Видно, что уравнивания интенсивности окраски можно достичь либо меняя высоту столба раствора, либо при одной и той же высоте путём подбора одинакового по интенсивности цвета стандартного раствора. В химических лабораториях обычно поступают вторым способом: готовят серию растворов с определённым интервалом концентрации вещества и, сравнивая окрашенную пробу с эталонами, фиксируют соответствующее содержание компонента. При полевом анализе, который может проводиться непосредственно на источнике, стандартные растворы не готовят, вместо них применяются имитирующие их цветные плёнки или шкалы с нанесёнными значениями концентраций искомого компонента химического состава воды.

Как любой аналитический метод, колориметрия имеет свои ограничения в использовании. Колориметрическим определениям мешают вещества, дающие с используемым реактивом окрашенные соединения. Их необходимо связать в прочные неокрашенные комплексы или удалить перед определением. Мешают определению и комплексообразователи, имеющиеся в пробе, конкурирующие с реактивом и снижающие концентрацию окрашенного соединения, например, многие органические вещества. Кроме того, они создают собственную цветность воды, затрудняя сравнение окраски.

Область применимости основного закона колориметрии для каждого компонента ограничена определённым диапазоном концентрации, поэтому при превышении верхнего предела шкалы, необходимо разбавлять пробу в известное количество раз и затем умножить результат на коэффициент разбавления. При высокой интенсивности окраски можно также уменьшить толщину слоя раствора, рассматривая его сбоку, а не сверху. При этом полученный результат умножается на 3. Но это справедливо лишь для пробирок строго определённых размеров (см. «Посуда и приборы для проведения колориметрического анализа»). Поэтому правильнее добиваться сходимости результатов определения при двух различных коэффициентах разбавления.

Колориметрически определяемые компоненты, как правило, не имеют собственной окраски. Реактивы выбираются таким образом, чтобы они образовывали с искомым компонентом окрашенное соединение с достаточно высокой константой устойчивости, и прибавляются в значительном избытке, чтобы избежать заниженного результата. При этом для полного прохождения реакции требуется вполне определённое время, указанное в инструкции. Если произвести определение раньше срока, равновесие реакции может быть не достигнуто, если позже - неустойчивые соединения могут начать разлагаться.

Точность колориметрических определений зависит от шага шкалы. В полевой аналитической лаборатории шкалы составлены по законам арифметической прогрессии, что приводит к различной величине ошибки в нижней и верхней частях шкалы. В среднем ошибка колориметрического метода составляет 20-30 %. Правильнее использовать шкалы, составленные по закону геометрической прогрессии.

Следует отметить, что не все колориметрические определения подчиняются закону Бугера-Бэра-Ламберта. Не всегда сравнивается интенсивность окраски, есть определения, в которых меняется сам цвет раствора (например, показатель pH , концентрация закисного железа Fe^{2+}).

Колориметрия является наиболее быстрым и простым в выполнении аналитическим методом, поэтому именно он используется для определения нестабильных компонентов химического состава воды. К группе нестабильных относятся те компоненты, которые могут выпасть в осадок или испариться (перейти в свободное состояние) и таким образом уйти из раствора или же изменить формы нахождения в растворе в результате изменения внешних условий (температуры, давления и т.д.). Это, прежде всего, ионы закисного и окисного железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), ион нитрита (NO_2^-), ион аммония (NH_4^+), а также показатель pH , колориметрические способы определения которых описаны ниже.

Сегодня существуют и более совершенные колориметрические методы аналитической химии – *фотоколориметрия* и *спектрофотометрия*, которые позволяют определять сотни растворённых в воде веществ, в том числе органических. В фотоколориметрах и спектрофотометрах измеряют величину пропускания света при определённой длине волны света для каждого компонента

Посуда и приборы для проведения колориметрического анализа

Для проведения колориметрического анализа используются стандартные пробирки только из бесцветного стекла с меткой, равной 5 мл. Особенностью колориметрической пробирки является то, что высота метки равна её трём внутренним диаметрам. Это и позволяет при определении «сбоку» умножать полученный результат на 3. Сравнение образующейся в результате реакции окраски воды со стандартными шкалами, окрашенными на плёнке, производят в компараторе на белом фоне. Компаратор - это измерительный прибор для сравнения измеряемой концентрации вещества с эталоном, имеющий гнезда для установки колориметрических пробирок и отверстия снизу и сбоку для прохождения света через окрашенный раствор. Для проведения анализа в две стандартные пробирки наливают исследуемую воду до метки 5 мл. В одну пробирку прибавляют необходимые реактивы. Вторая служит компенсатором. Пробирки помещают в компаратор и через известный промежуток времени сзади или снизу компаратора прикладывают стандартную шкалу таким образом, чтобы её окрашенная сторона приходилась против гнезда с пробиркой - компенсатором (рис. 1). Шкалу передвигают до

тех пор, пока цвет раствора не совпадает с одним из её эталонов. Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

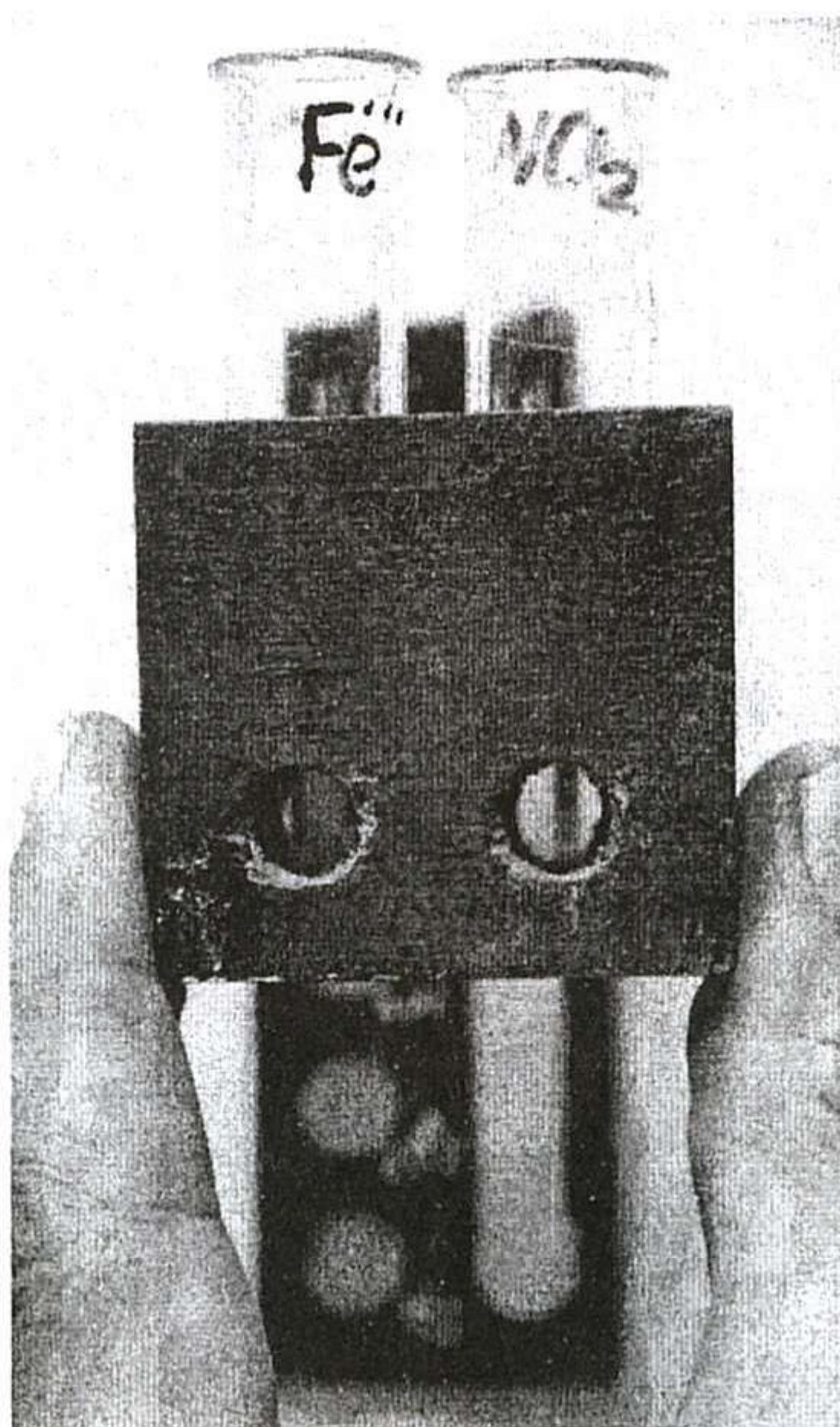


Рис 1. Определение концентрации с помощью компаратора и колориметрической шкалы.

Определение активной кислотности pH

Активную кислотность определяют с помощью универсального индикатора, состоящего из смеси двух индикаторов - бром тимолового синего и метилового красного. При определении pH сравнивается не интенсивность, а оттенок окраски, которая меняется от красной до синей (прил.1). Поэтому избыток реактива мешает определению. Универсальный индикатор даёт возможность определить pH в пределах от 4,0 до 8,2 с точностью 0,1-0,2.

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 0,1 мл (2 капли) универсального индикатора, перемешивают жидкость и сразу же колориметрируют, рассматривая пробирку сверху. Если раствор в пробирке окажется более ярким, чем крайний синий эталон шкалы, записывают результат $pH > 8,2$. Если раствор окажется более ярким, чем крайний красный эталон шкалы, записывают результат $pH < 4,0$. Во всех остальных случаях записывают то значение pH исследуемой воды, которое обозначено на эталоне, совпавшем по окраске с окраской раствора в пробирке или среднее значение между двумя эталонами.

Определение иона закисного железа (Fe^{2+})

В основе определения лежит реакция образования турбулевой сини - окрашенных соединений, связывающих закисное железо в комплекс. Во избежание окисления Fe^{2+} и выпадения Fe^{3+} , а также образования гидросокомплексов создаётся кислая среда за счёт прибавления серной кислоты. Определение не подчиняется закону Бугера-Бэра-Ламберта – сравниваются не интенсивности, а оттенки цвета (от жёлтого через зелёный к синему, прил. 2).

Шкала стандартов составлена для просмотра колориметрических пробирок сбоку (причём результат не надо умножать на три). При избыточном количестве реактива яркость окраски мешает сопоставлению со шкалой, поэтому красная кровяная соль предварительно разбавляется сахаром. Колориметрическая шкала составлена для следующих значений Fe^{2+} :

мг/л	0	2	4	6	8	10
мг-экв/л	0	0,07	0,14	0,21	0,28	0,36

Двухвалентное железо быстро окисляется кислородом воздуха, поэтому его определение рекомендуется выполнять как можно быстрее после отбора пробы. При высоких содержаниях, требующих разбавления пробы, особенно необходимо немедленное подкисление. При низких содержаниях (< 2 мг/л) рекомендуется использовать другой метод, основанный на окислении Fe^{2+} надсернокислым аммонием и дальнейшем определении суммы двух- и трёхвалентного железа по более чувствительной методике анализа Fe^{3+} .

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 2-3 капли 0,2 н раствора H_2SO_4 и 0,1 мл (3-4 капли) раствора красной кровяной соли. Раствор взбалтывают и колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку.

Если количество Fe^{2+} меньше 2 мг/л, к новой пробе воды добавляют несколько крупинок надсерного аммония и производят определение по способу, описанному для определения иона окисного железа. Таким образом, получают суммарное количество железа в пробе. Затем для этой же исследуемой воды производят отдельное определение количества ионов Fe^{3+} , а количество ионов Fe^{2+} находят путём вычитания из содержания суммарного железа содержание Fe^{3+} .

Определение иона окисного железа (Fe^{3+})

Определение содержания в воде окисного железа основано на колориметрировании его окрашенных в красный цвет комплексов, которые образуются при взаимодействии окисного железа и роданистого калия.

Указанные комплексы обладают различными константами устойчивости и коэффициентами молярного поглощения, поэтому для достижения однозначного соответствия интенсивности окраски и концентрации Fe^{3+} необходимо прибавлять большой избыток реактива – роданистого калия $KCNS$. Также как и при определении Fe^{2+} необходима кислая среда, которая создаётся за счёт присутствия серной кислоты. Определение подчиняется основному закону колориметрии – сравниваются интенсивности одного цвета (жёлтого, прил. 2).

Шкала стандартов составлена для просмотра колориметрических пробирок сверху, в случае необходимости рассмотрения их сбоку результат умножается на три. Колориметрическая шкала составлена для следующих значений Fe^{3+} :

мг/л	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0
мг-экв/л	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,11

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 2-3 капли 0,2 н раствора H_2SO_4 и 0,1 мл (3-4 капли) 50-% раствора роданистого калия $KCNS$. Раствор взбалтывают и через 3 минуты колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сверху.

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В таких случаях результат утраивают. Если при рассмотрении пробирки сбоку окраска опять окажется интенсивнее верхнего предела шкалы, определение повторяют из новой пробы исследуемой воды, предварительно разбавленной в несколько раз дистиллированной водой. При этом полученный результат умножают на число разбавлений.

Определение нитрит-иона (NO_2^-)

Данное определение подчиняется закону Бугера-Бэра-Ламберта и проводится с реактивом Грисса (смесь 89 % виннокаменной кислоты, 10 % сульфаниловой кислоты и 1% альфа-нефтиламина). Реакция образования ярко-розового диазокрасителя, как и большинство органических реакций, протекает медленно, поэтому шкала рассчитана на время достижения равновесия 15-20 минут. Методика определения нитритов наиболее чувствительна (0,01 мг/л) из всех методов, используемых в полевой лаборатории анализа воды.

Шкала стандартов составлена для просмотра колориметрических пробирок сверху, в случае необходимости рассмотрения их сбоку результат умножается на три. Колориметрическая шкала составлена для следующих значений NO_2^- :

мг/л	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
мг-экв/л						0,01

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 3-4 капли 10 % раствора реактива Грисса. Раствор взбалтывают и через 15-20 минут колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сверху.

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В таких случаях результат утраивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, определение повторяют из новой пробы, предварительно разбавленной в несколько раз дистиллированной водой. Полученный результат умножают на число разбавлений.

Определение иона аммония (NH_4^+)

Данное определение подчиняется основному закону колориметрии и проводится с реактивом Несслера (раствор йодида двухвалентной ртути и йодистого калия в 20 %-ном водном растворе едкого натра). В результате реакции образуется жёлтое коллоидное соединение – основание Меллона.

Поскольку реакция происходит в сильнощелочной среде, необходимо предотвратить осаждение карбонатов кальция и магния, имеющих низкую растворимость и образующихся при переводе свободной углекислоты $CO_{2\text{св}}$ и гидрокарбонат-ионов HCO_3^- в карбонат-ионы CO_3^{2-} . Для этого в раствор перед прибавлением реактива Несслера прибавляют сегнетову соль $KNaC_4H_4O_6$, переводящую ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в малодиссоциированные виннокаменные комплексы.

При высоких концентрациях NH_4^+ осадок может почти сразу осаждаться на дно, в результате чего результат определения может оказаться заниженным. Поэтому определение иона аммония NH_4^+ необходимо проводить в различных разбавлениях, добиваясь сходимости результатов. Следует учитывать, что дистиллированная вода часто не свободна от ионов NH_4^+ из-за летучести аммиака, поэтому необходимо вводить поправку на это содержание.

Шкала стандартов составлена для просмотра колориметрических пробирок сверху, в случае необходимости рассмотрения их сбоку результат умножается на три. Колориметрическая шкала составлена для следующих значений NH_4^+ :

мг/л	0,05	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,5
мг-экв/л			0,01	0,02	0,04	0,06	0,08

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки, соответствующей 5 мл, всыпают примерно четверть стеклянной лопаточки сегнетовой соли, взбалтывают содержимое пробирки до растворения кристаллов и прибавляют 3 капли реактива Несслера. Раствор снова взбалтывают и через 3 минуты колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сверху.

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В таких случаях результат утраивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, определение повторяют из новой пробы, предварительно разбавленной в несколько раз дистиллированной водой. Полученный результат умножают на число разбавлений.

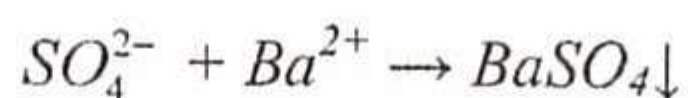
4.3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Общая характеристика метода

Физической основой турбидиметрии (от латинского *turbidus* - мутный) является поглощение света, проходящего через раствор, взвешенными в растворе частицами. То есть в результате добавления реактивов искомый компонент осаждается в дисперсной (взвешенной) форме, и образуется суспензия, через которую пропускается свет.

Закон, количественно описывающий данное явление, аналогичен закону Бугера-Бэра-Ламберта, но интенсивность светопоглощения зависит от большого числа факторов. Практически для турбулентных определений используют тот же метод уравнивания интенсивностей, что и при колориметрии. Только уравнивание интенсивностей светопоглощения в описываемом методе обеспечивается изменением высоты столба раствора l .

Таким образом, сущность полевых турбидиметрических определений основана на изменении степени мутности раствора, получающейся в результате образования тонкодисперсного осадка нерастворимой соли при взаимодействии определяемого иона с ионом прибавляемого реагента:



Степень мутности измеряется двумя способами. Первый из них заключается в сравнении испытуемой муты со стандартом - мутномерной шкалой, сделанной на плёнке. Второй способ основан на измерении муты в мутномерной пробирке, особенности которой описаны ниже (см. «Посуда и приборы для проведения турбидиметрического анализа»).

Мутный раствор в такой пробирке рассматривают сверху и отбирают его (т.е. уменьшают высоту столба жидкости) до тех пор, пока не появится изображение точек и/или креста на дне пробирки. Очевидно, что высота раствора, при которой делается видимым изображение точек, находится в определённой зависимости от интенсивности муты, а последняя - от концентрации определяемого иона. Эта зависимость, изученная экспериментально, представляется в виде таблицы. В одной её графе показаны высоты раствора, а в другой - соответствующие высотам содержания искомого компонента в мг/л.

Турбидиметрические методы дают приемлемые результаты только для определения небольших концентраций ионов (для сульфат-иона метод применим до концентрации 60-70 мг/л).

Поскольку турбидиметрия основана на осаждении определяемого компонента в виде мелкодисперсного труднорастворимого соединения, нужно выбирать осадитель, дающий с определяемым ионом максимально нерастворимый осадок, использовать данный реактив в избытке и проводить замер через достаточный для полного протекания реакции промежуток времени. Для предотвращения осаждения или соосаждения других компонентов используют оптимальные условия среды (pH и Eh), при которых осаждается лишь определяемый компонент. Следует отметить, что трудно обеспечить одинаковые условия анализа - интенсивность проходящего света может быть различной, понятие «виден крест на дне пробирки» индивидуально для каждого человека и т.п. Как правило, турбидиметрические определения выполняют в прозрачной воде, при дневном освещении. Если вода мутная, её фильтруют.

На точность турбидиметрических определений также оказывает влияние солёность раствора. Установлено, что удовлетворительные результаты могут быть получены, если

вода содержит не более 10 г/л хлоридов (Cl). Воды с большим содержанием хлоридов должны быть соответственно разбавлены дистиллированной водой.

Всё это приводит к довольно большому значению ошибки данного метода – 25-30 %, поэтому при больших концентрациях сульфат-ионов в воде турбидиметрическое определение считается ориентировочным. Значительно более точные результаты дают весовой и объёмный методы.

Посуда и приборы для проведения турбидиметрического анализа

Для проведения турбидиметрического анализа используются мутномерные пробирки, которые представляют собой пробирки из бесцветного стекла с нанесёнными на дне чёрными точками и/или крестом. Особенностью мутномерной пробирки является то, что нанесённые с внешней стороны деления соответствуют высоте столба раствора в миллиметрах от 33 до 100 мм. Это позволяет при определении концентрации сульфат-ионов SO_4^{2-} больше 25 мг/л тут же измерить высоту жидкости и по прилагаемой таблице найти содержание данного компонента. Отбор раствора при этом производится пипеткой с резиновой грушей, которая используется только для данного вида анализа. При определении концентрации сульфат-ионов SO_4^{2-} меньше 25 мг/л сравнивают интенсивность помутнения со стандартной турбидиметрической шкалой, окрашенной на плёнке. Сравнение производят в компараторе на белом фоне. При этом дно мутномерной пробирки должно находиться на расстоянии 2 см от экрана, что регулируют при помощи резинового кольца, надетого на пробирку. Для проведения анализа необходимы две пробирки - в одну наливают исследуемую воду до метки 100 мм и прибавляют необходимые реактивы. Вторая служит компенсатором. Пробирки помещают в компаратор и через известный промежуток времени сверху прикладывают стандартную шкалу таким образом, чтобы её окрашенная сторона располагалась над горлышком пробирки-компенсатора. Шкалу передвигают до тех пор, пока цвет раствора не совпадает с одним из её эталонов. Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

Определение сульфат-иона SO_4^{2-}

Ход анализа

В мутномерную пробирку наливают исследуемую воду до метки 100 мм, прибавляют 10 капель 8 %-ного $Ba(NO_3)_2 + HCl$ и перемешивают раствор с помощью шарикомешалки. Вставляют пробирку в одно из гнезд полевого мутномера, ожидают 8-10 минут, ещё раз перемешивают полученную суспензию и наблюдают на белом фоне образовавшуюся муть.

1. Если содержание иона SO_4^{2-} меньше 25 мг/л, точки и/или крест на дне пробирки будут видны. В этом случае сравнивают интенсивность полученного помутнения с турбидиметрической шкалой. Сравнение производят следующим образом.

В свободное гнездо мутномера вставляют вторую мутномерную пробирку с испытуемой водой, налитой до высоты 100 мм. На эту пробирку накладывают шкалу мутномера и подбирают на ней эталон, соответствующий образовавшейся мути.

Турбидиметрическая шкала составлена для следующих концентраций SO_4^{2-} :

мг/л	4	8	12	16	20
мг-экв/л	0,08	0,17	0,25	0,33	0,42

2. Если содержание иона SO_4^{2-} больше 25 мг/л, точки и/или крест, нанесённые на дне пробирки, не видны. В этом случае в свободное гнездо мутномера вставляют пустую мутномерную пробирку. Дно мутномерной пробирки должно находиться на расстоянии около 2 см от стеклянного экрана, что регулируют при помощи резинового кольца, надетого на пробирку.

Жидкость в пробирке вновь перемешивают шарикомешалкой, и пипеткой из неё отбирают раствор в пустую пробирку до тех пор, пока не появится едва заметное изображение креста и четырёх точек на дне пробирки. После этого прибавляют несколько капель жидкости до тех пор, пока изображение на дне пробирки не скроется вновь. Измеряют высоту жидкости в пробирке и по таблице находят количество SO_4^{2-} .

Если высота раствора в пробирке будет менее 33 мм, производят ориентировочного определение SO_4^{2-} . Для этого воду разбавляют и повторяют определение так, как было описано выше. Полученные результаты умножают на величину, соответствующую разбавлению. Например, если вода была разбавлена вдвое, то и результат определения увеличивают вдвое и т.д.

Следует помнить, что при каждом разбавлении исследуемой пробы дистиллированной водой ошибка метода увеличивается кратно разбавлению, поэтому необходимо соблюдать аккуратность при выполнении анализа и добиваться сходимости результатов при разных коэффициентах разбавления.

Таблица 6. Вычисление содержания сульфат-иона(SO_4^{2-})

Высота столба жидкости, мм	Содержание сульфат-иона	
	мг/л	мг-экв/л
100	25,0	0,52
98	25,8	0,53
96	26,6	0,55
94	27,3	0,56
92	27,9	0,58
90	28,5	0,59
88	29,1	0,60
86	29,7	0,61
84	30,5	0,63
82	31,5	0,65
80	32,5	0,67
78	33,5	0,69
76	34,5	0,71
74	35,5	0,73
72	36,5	0,76
70	37,5	0,78
68	38,5	0,80
66	39,5	0,82
64	40,6	0,84
62	42,0	0,87
60	43,3	0,90
58	44,6	0,92
56	46,0	0,95
54	47,3	0,98
52	48,7	1,01
50	50,0	1,04
48	52,0	1,08
46	54,0	1,12
44	56,3	1,17
42	58,8	1,22
40	61,3	1,27
38	63,8	1,32
36	67,5	1,40
34	72,5	1,51

Высота столба жидкости, мм	Содержание сульфат-иона	
	мг/л	мг-экв/л
99	25,4	0,52
97	26,2	0,54
95	27,0	0,56
93	27,6	0,57
91	28,2	0,60
89	28,8	0,60
87	29,4	0,61
85	30,0	0,62
83	31,0	0,64
81	32,0	0,66
79	33,0	0,68
77	34,0	0,70
75	35,0	0,72
73	36,0	0,75
71	37,0	0,77
69	38,0	0,79
67	39,0	0,81
65	40,0	0,83
63	41,3	0,86
61	42,6	0,88
59	44,0	0,91
57	45,3	0,94
55	46,7	0,97
53	48,0	1,00
51	49,3	1,02
49	51,0	1,06
47	53,0	1,10
45	55,0	1,14
43	57,5	1,19
41	60,0	1,25
39	62,5	1,30
37	65,0	1,35
35	70,0	1,45
33	75,0	1,56

4.4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Общая характеристика метода

Титриметрический анализ заключается в измерении объема титранта (раствора с точно известной концентрацией), затраченного на реакцию с определяемым веществом.

Процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе называется титрованием, а момент завершения реакции – точкой эквивалентности. В точке эквивалентности число моль-экв анализируемого вещества равно числу моль-экв партнера по реакции $n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}$. Титриметрический анализ основан на законе эквивалентов: массы реагирующих и образующихся веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы.

Для успешного проведения титриметрического анализа необходимо решить три основных задачи.

1. Знать концентрацию титранта.
2. Знать точные объемы растворов реагирующих веществ: титранта и анализируемого вещества.
3. Выбрать подходящую химическую реакцию для анализа и надежно фиксировать точку эквивалентности (такой момент титрования, в котором количество прибавленного титранта стехиометрично (эквивалентно) количеству титруемого вещества.)

Химическая реакция должна отвечать следующим требованиям:

1. Реакция должна быть практически необратимой;
2. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены;
3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для ускорения реакции используют катализаторы или нагревание.
4. Реакция должна позволять удобно и точно определять точку эквивалентности.

Выделяется несколько типов титриметрического анализа, основанных на различных типах используемых реакций:

1. Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации), к этому методу относят все определения, в основе которых лежит реакция нейтрализации. По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (алкалиметрия).

Основными рабочими растворами в этом методе являются раствор кислоты (обычно соляной HCl или серной H_2SO_4) и раствор щелочи (обычно гидроксид натрия NaOH или калия KOH).

2. Окислительно – восстановительное титрование, в котором используется окислительно-восстановительная реакция.

3. Осадительное титрование – когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.

4. Комплексиметрическое титрование – титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Для титрования используются растворы, концентрация которых выражается в моль-эквивалентах реагента в 1 л (нормальная концентрация). Нормальную концентрацию

выражают в моль-экв/л или г-экв/л. Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как 0,1 н.

Иногда концентрацию выражают через «титр», т. е. количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Часто реакции не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится использовать специальные вещества-индикаторы. В точке эквивалентности, т. е. когда количество прореагировавших веществ строго эквивалентно, индикатор изменяет свою окраску. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции. Более точно точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов инструментального типа. В этом случае используются приборы, фиксирующие рН, электрическую проводимость раствора, окислительно-восстановительный потенциал и другие свойства среды.

Расчет в титриметрическом анализе основан на том, что, растворы одинаковой нормальности реагируют друг с другом равных объемах. Поэтому, если на титрование объема $V_{\text{пробы}}$ анализируемого раствора затрачен известный объем V_{T} — объем титранта), то между значениями нормальности обоих растворов (соответственно N_{T} и $N_{\text{пробы}}$) и объемами ($V_{\text{пробы}}$ и V_{T}) существует простое соотношение:

$$N_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} = N_{\text{x}} \cdot V_{\text{пробы}}$$

Отсюда нормальная концентрация анализируемого вещества (N_{x} в моль-экв/л):

$$N_{\text{x}} = \frac{N_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}}}{V_{\text{пробы}}}$$

Мерная посуда, применяемая в титриметрическом анализе для измерения объемов растворов

Колбы мерные (рис. 2) представляют собой плоскодонные стеклянные сосуды шарообразной или грушевидной формы с длинной узкой шейкой (горлом), на которой имеется кольцевая метка, определяющая обозначенную на колбе вместимость при указанной температуре.

Мерные колбы служат для измерения объемов растворов, приготовления растворов определенной концентрации. Объем жидкости, вмещаемой колбой, выражают в миллилитрах. На колбе указывают ее емкость и температуру, при которой эта емкость измерена. Обычно применяются колбы на 50, 100, 250, 500 и 1000 мл.

Мерные цилиндры и мензурки используют для грубого измерения объемов вспомогательных растворов, которые не учитываются при вычислениях. Относительная ошибка измерения не менее 1 %. Мензурки отличаются от цилиндров конической формой.

Пипетки предназначены для отбора точного объема жидкости и перенесения его из одного сосуда в другой. Они представляют собой длинные узкие стеклянные трубки с расширением в средней части, над которым имеется кольцевая метка. Такие пипетки называют пипетками Мора. Чаще всего используют пипетки Мора вместимостью 10, 20 и 50 мл (рис.3а). Иногда применяют цилиндрические градуированные пипетки для измерения нужного объема жидкости, постепенно сливая ее по нанесенной шкале(рис.3б).

Для наполнения пипетки на ее верхний конец надевают резиновую грушу, а нижний опускают в сосуд с жидкостью. Сжиманием груши из пипетки осторожно

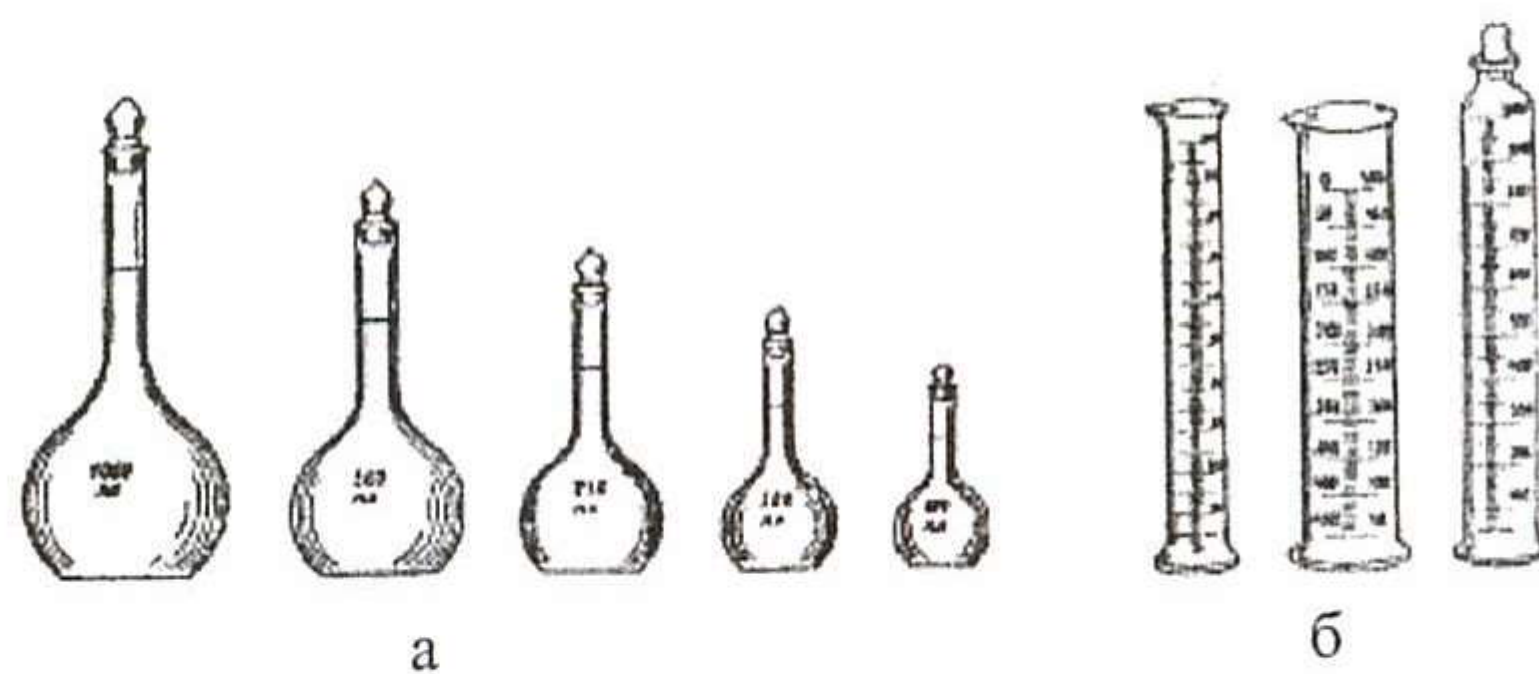


Рис. 2. Мерные колбы(а) и мерные цилиндры (б) (Торосян, 2010)

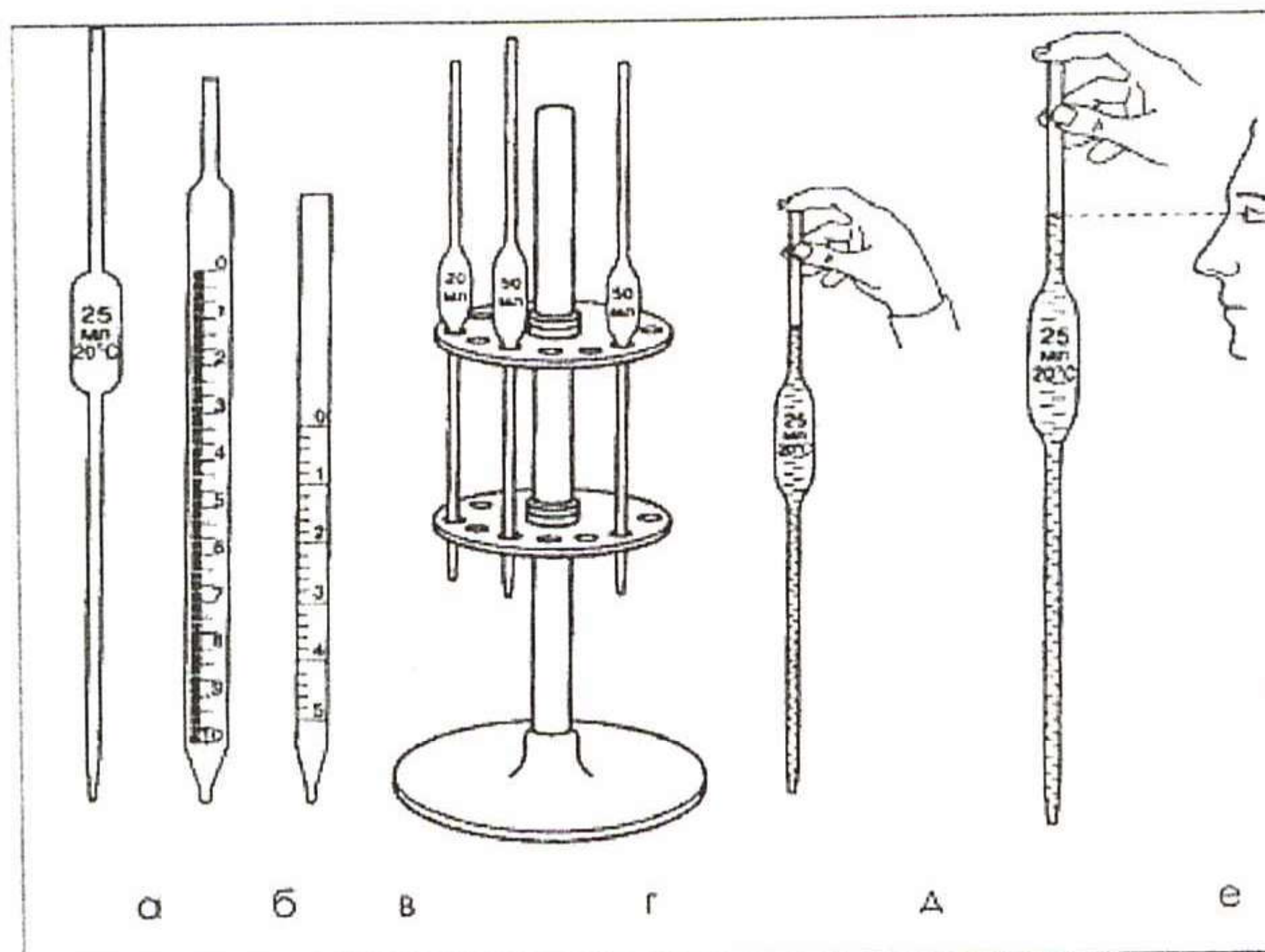


Рис. 3. Пипетки: а – пипетка Мора, б – градуированная пипетка, в – микропипетка, г – штатив для мерных пипеток, д – заполнение пипетки Мора жидкостью, е – определение отмеренного объема жидкости. (Торосян, 2010)

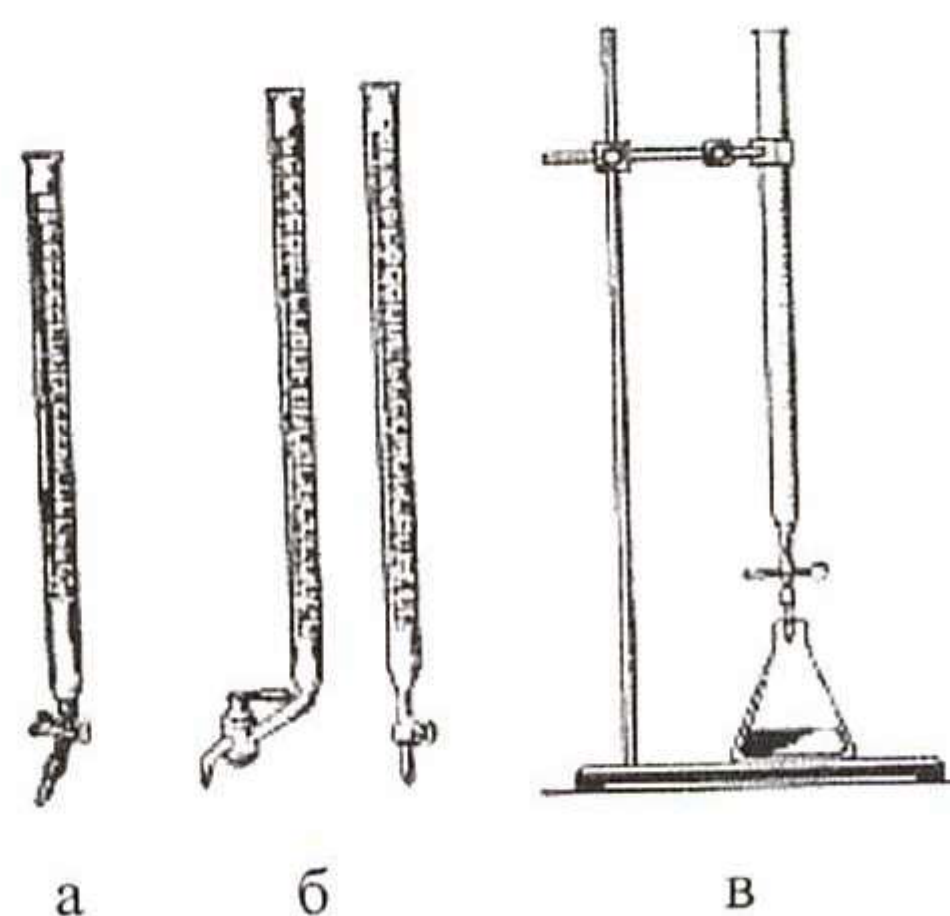


Рис. 4. Бюретки: а – с зажимом Мора, б – с краном, в – крепление бюретки для титрования (Торосян, 2010)

вытесняют такой объем воздуха, который после разжимания груши будет замещен объемом жидкости. Жидкость набирают выше штриха желаемого объема, затем быстро снимают грушу, закрывают отверстие указательным пальцем (рис. 3д), придерживая пипетку средним и большим пальцами.

Слегка ослабляя нажим указательного пальца на верхнее отверстие пипетки, позволяют жидкости медленно и по каплям вытекать из пипетки.

Когда нижний край мениска бесцветной жидкости опустится до нужной отметки (мениск должен быть на уровне глаз, рис. 3е), указательным пальцем сильно зажимают отверстие пипетки.

Вынимают пипетку из сосуда и переносят ее в колбу, куда требуется перелить жидкость. Поднимать и переносить наполненную пипетку нужно плавно, так как при резких движениях жидкость может вылиться из пипетки. Отводят указательный палец от верхнего края пипетки и дают содержимому свободно вылиться из пипетки полностью или до нужной отметки. При выливании жидкости пипетку держат вертикально, прислоняя кончик к стенке сосуда.

Если жидкость из пипетки выливают полностью, то по окончании сливания прикасаются на мгновение нижним концом пипетки к внутренней стенке сосуда, а оставшуюся в носике пипетки жидкость оставляют в пипетке, не стряхивают и не выдувают ее (пипетка отградуирована с учетом остающейся в кончике жидкости).

Бюретки применяют для отсчета объема раствора, израсходованного на титрование.

Бюретка представляет собой длинную стеклянную трубку, на которую нанесена шкала с делениями (рис. 4). Чаще всего пользуются бюретками емкостью 25 или 50 мл, градуированными на десятые доли миллилитра. В нижней части бюретки имеется кран. Иногда в бюретках нет крана, тогда на конец ее надевают отрезок резиновой трубки со стеклянным шариком внутри и стеклянной оттянутой внизу трубкой (рис. 4а,б). Чтобы слить жидкость, нужно оттянуть пальцами резиновую трубку от шарика.

Бюретку заполняют раствором титранта так, чтобы в резиновой трубке и наконечнике не оставалось пузырьков воздуха. Если они останутся, то измеренный объем титранта будет неправильным. Пузырек воздуха удаляют, загнув резиновую трубку с носиком так, чтобы конец носика был направлен вверх и в сторону. Затем, осторожно создавая просвет между резиновой трубкой и шариком, вытесняют раствором весь воздух. Доливают раствор в бюретку сначала несколько выше нулевого деления шкалы, и, сливая лишний раствор, устанавливают нижний мениск его на нулевом делении. Для лучшей видимости мениска можно поместить за бюреткой лист белой бумаги.

Титрование осуществляют, медленно прибавляя раствор из бюретки в коническую колбу при постоянном перемешивании раствора вращением колбы, а не встряхиванием.

При титровании бюретки должны быть укреплены в штативе строго вертикально (рис. 4в). Перед каждым титрованием обязательно наполнять бюретку до нулевого деления. По окончании работы необходимо помыть бюретки водопроводной водой, а затем дистиллированной.

Техника титрования

Титрование представляет собой постепенное приливание раствора известной концентрации (титранта) к анализируемому раствору точно заданного объема.

Приливание титранта производится при помощи бюретки и заканчивается в тот момент, когда количество титранта, определяемого объемом израсходованного раствора и его концентрацией, полностью прореагирует с веществом анализируемого (титруемого) раствора. Этот момент окончания титрования называется точкой эквивалентности, так как при этом количества вещества в израсходованном объеме титранта и в анализируемом растворе становятся эквивалентными. Конец титрования устанавливается визуально по изменению цвета раствора в связи с образованием или израсходованием какого-либо окрашенного вещества или с помощью индикатора, изменяющего свой цвет в присутствии (или в отсутствие) каких-либо веществ, участвующих в титровании.

Изменение окраски раствора должно произойти от одной избыточной капли титранта и удерживаться не менее 1 минуты.

Ошибка титриметрического метода

Ошибка определения концентрации зависит в основном от точности нахождения объема титранта, поскольку ошибка в определении нормальности титранта и объема отобранной на исследование пробы составляет менее 0.1%.

Общая ошибка определения объема титранта складывается из следующих возможных ошибок:

1. Ошибка отсчета ± 0.01 - 0.02 мл. Отсчет берется по нижнему краю мениска, причем глаза должны находиться на уровне мениска.
2. Ошибка натекания ± 0.02 мл. Необходимо титровать достаточно медленно и использовать чистые бюретки, также перед отсчетом необходимо выждать некоторое время.
3. Ошибку калибровки бюретки ± 0.02 мл можно учесть, если предварительно откалибровать бюретку весовым методом и вводить соответствующую поправку на каждый интервал.
4. Ошибка, связанная с дискретностью титрования – объемом капли ± 0.03 мл. Допускается в конце титрования прибавления долей капли.
5. Ошибка определения точки эквивалентности (± 0.03 мл), обусловлена недостаточно резким переходом окраски в конце титрования, что приводит к недотитрованной или перетитрованной пробе.

Суммарная величина всех ошибок при титровании не должна превышать ± 0.1 мл. Величина относительной ошибки зависит от объема титранта. При $V_T=10$ мл относительная ошибка составляет $\pm 1\%$, при $V_T=0.5$ мл ошибка будет уже $\pm 20\%$. При низких концентрациях определяемого компонента необходимо использовать микробюретки или применять титранты более низкой концентрации.

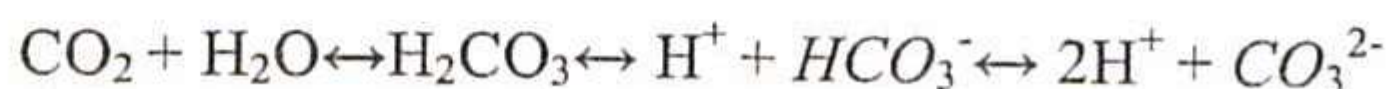
Кроме перечисленных ошибок, всегда имеющих место при титровании, возможны и грубые ошибки, связанные с либо наличием пузырька воздуха в закрытой резиновым шлангом части бюретки, либо с недостаточной чистотой бюретки, либо со специфическими ошибками отдельных определений.

Определение свободной углекислоты (CO_2 своб.)

Принцип метода

Метод основан на количественном переводе угольной кислоты (H_2CO_3) в ионы HCO_3^- при титровании пробы щелочью (NaOH) до $\text{pH}=8,2-8,4$ в присутствии индикатора фенолфталеина.

Свободная углекислота, гидрокарбонат-ион и карбонат-ион связаны вместе равновесием:



Лишь 1% углекислого газа химически связан с водой, 99 % составляет $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Поскольку эта реакция не зависит от pH , отдельно определить эти компоненты (H_2CO_3 и CO_2) невозможно, их определяют как один компонент, условно называемый свободной углекислотой.

В области значений $\text{pH} < 4$ устойчива только $\text{CO}_{2\text{своб}}$, в области $4 < \text{pH} < 8,5$ в растворе присутствуют вместе $\text{CO}_{2\text{своб}}$ и HCO_3^- , при $\text{pH} > 8,5$ $\text{CO}_{2\text{своб}}$ практически отсутствует и при дальнейшем росте pH гидрокарбонат-ионы переходят в карбонат-ионы.

При определении $\text{CO}_{2\text{своб}}$ титрование ведется щелочью до $\text{pH}=8,5$, при котором фенолфталеин переходит из бесцветного в розовый цвет. Локально в области капли щелочи $\text{pH} \gg 8,5$, поэтому возможно образование CO_3^{2-} , что при наличии ионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ может привести к выпадению их карбонатов, очень медленно растворяющихся в нейтральном или слабокислом растворе. Для предотвращения осаждения карбонатов перед титрованием прибавляют сегнетову соль, связывающую ионы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в малодиссоциированные комплексы.

$\text{CO}_{2\text{своб}}$ на 99% газообразный компонент, поэтому при титровании и связанном с ним перемешивании неизбежно происходит потеря $\text{CO}_{2\text{своб}}$ за счет дегазации, особенно при высоких концентрациях, поэтому первое титрование дает заниженный результат. Для получения более точного значения необходимо к новой порции воды прибавить сразу весь объем щелочи, израсходованной на первое титрование, таким образом химически связать большую часть свободной углекислоты, а затем осторожно дотитровать пробу.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, штатив с бюреткой.

Реактивы и индикаторы

0,1 н. раствор NaOH , 1%-ный раствор фенолфталеина, сегнетова соль

Ход определения

Воду из пробоотборника вливают через резиновую трубку, доходящую до дна, в склянку белого стекла с притёртой пробкой до метки на 100 мл, прибавляют половину стеклянной лопаточки сегнетовой соли и 0,1 мл (2 капли) 1%-ного раствора фенолфталеина. Если раствор после прибавления фенолфталеина окрасится в розовый цвет, значит, в нём нет свободной углекислоты. Если раствор останется бесцветным, его титруют 0,1-н. раствором едкого натра по каплям при постоянном помешивании до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 5 минут.

Определение повторяют, для чего в склянку наливают 100 мл воды, прибавляют половину стеклянной лопаточки сегнетовой соли, 0,1 мл 1%-ного раствора фенолфталеина и приливают сразу всё количество едкого натра, израсходованное при первом титровании. Склянку закрывают пробкой, раствор взбалтывают и дотитровывают

0,1 н. раствором едкого натра до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 5 минут.

Расчёт.

Концентрацию свободной углекислоты рассчитаем по формуле:

$$\frac{V_1 \cdot N \cdot 44 \cdot 1000}{100} = V_1 \cdot N \cdot 440 = C \text{ мг/л}$$

где V_1 – раствор едкого натра в мл, N – нормальность раствора едкого натра, 44 – грамм-эквивалент свободной углекислоты, 100 – объем пробы, мл.

Определение карбонат-иона CO_3^{2-}

Принцип метода

Метод основан на нейтрализации карбонат-ионов соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Определение ионов CO_3^{2-} проводят в пробах, где отсутствует $\text{CO}_{2\text{своб}}$ – фенолфталеин сразу окрашивается в розовый цвет.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, штатив с бюреткой.

Реактивы и индикаторы

1 %-ный раствор фенолфталеина, метиловый оранжевый, 0.1 н. раствор соляной кислоты

Ход определения

Для анализа отмерить пипеткой 50 мл исследуемой воды и вылить в коническую колбу для титрования. В жидкость добавить пять капель 1 %-ного раствора фенолфталеина. Если после прибавления фенолфталеина вода остаётся бесцветной, то карбонат-ион отсутствует.

Если же проба окрасится в розовый цвет, то провести титрование. Исследуемую воду титровать по каплям 0.1 н. раствором соляной кислоты при постоянном помешивании. В момент обесцвечивания прекратить титровать и замерить объем соляной кислоты, израсходованный на определение.

Расчет

Рассчитать содержание ионов CO_3^{2-} в 1 л воды можно по следующим формулам:

$$\frac{V_1 \cdot N \cdot 60 \cdot 1000}{50} = V_1 \cdot N \cdot 1200 = C \text{ мг/л}$$

$$\frac{V_1 \cdot N \cdot 2 \cdot 1000}{50} = V_1 \cdot N \cdot 40 = C_3 \text{ мг - экв/л}$$

где V_1 мл соляной кислоты, N – нормальность соляной кислоты, 30 – грамм-эквивалент карбонат-ионов, 50 – объем пробы, мл.

Определение гидрокарбонат-иона HCO_3^-

Принцип метода

Метод основан на нейтрализации гидрокарбонат-ионов соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого. Метод позволяет определить от 5 мг гидрокарбонат-ионов в пробе.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, штатив с бюреткой.

Реактивы и индикаторы

метиловый оранжевый, 0.1 н. раствор соляной кислоты

Ход определения

Определение проводят в одной пробе с карбонат-ионом. После определения иона CO_3^{2-} в тот же раствор прибавить три капли метилового оранжевого. Полученную жидкость протитровать раствором 0.1-н. соляной кислоты по каплям при постоянном помешивании до момента перехода жёлтой окраски жидкости в розовую. Замерить объем соляной кислоты, израсходованный на анализ↑.

Расчет

Расчет содержания ионов HCO_3^- в 1 л воды производится по следующим формулам:

$$\frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 61 \cdot 1000}{50} = (V - V_1) \cdot N \cdot 1220 = C \text{ мг/л}$$

$$\frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 1000}{50} = (V - V_1) \cdot N \cdot 2 = C_э \text{ мг-экв/л}$$

где V – объем израсходованной соляной кислоты, мл, N – нормальность соляной кислоты, 61 – грамм-эквивалент гидрокарбонат-ионов, V_1 – количество соляной кислоты, израсходованной на определение иона CO_3^{2-} , 50 – объем пробы, мл.

Определение общей жёсткости (ионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Жесткость воды представляет собой совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, главным образом, кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} .

Общая жесткость подразделяется на карбонатную, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), и некарбонатную жесткость, вызванную присутствием других солей, в основном, сульфатов и хлоридов кальция и магния (CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2), а также силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. При длительном кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок.

Остающаяся после длительного кипячения жесткость называется *постоянной*, а величина, на которую уменьшилась общая жесткость после кипячения, называется *временной* или *устранимой*.

Рекомендованная единица СИ для измерения жесткости — моль на кубический метр (моль/м^3), однако, на практике для измерения жёсткости и миллиграмм-эквивалент на литр (мг-экв/л). Один мг-экв/л соответствует содержанию в литре воды 20.04 миллиграмм Ca^{2+} или 12.16 миллиграмм Mg^{2+} (атомная масса, делённая на валентность).

Ионы кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} а также других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, присутствуют во всех природных водах. Их источником являются горные породы (известняки, доломиты, гипса). Ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных

пород. Источником этих ионов могут служить также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора и в донных отложениях, в результате которых выделяется биогенный CO_2 , также сточные воды различных предприятий.

Жесткость воды колеблется в широких пределах и существует множество типов классификаций воды по степени ее жесткости. Воды с повышенной жесткостью затрудняют использование воды в хозяйственно питьевом водоснабжении, поэтому вводятся ограничения по величине жесткости. В России границу жесткой воды принимают на уровне 6-8 мг-экв/л. В Европе и США существуют более жесткие требования к жесткости воды, в этих странах для хозяйственно-питьевого водоснабжения используются воды с жесткостью менее 3 мг-экв/л.

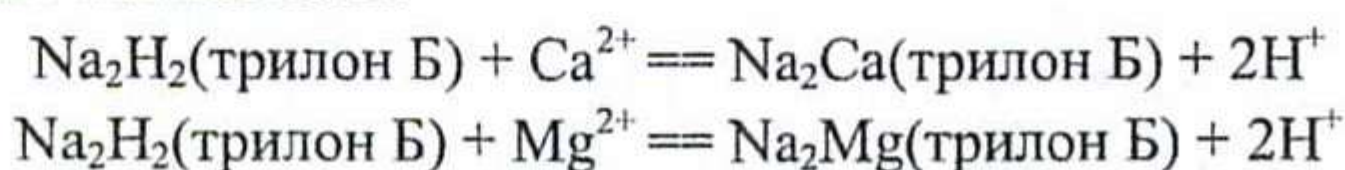
Таблица 7. Классификация воды по степени жесткости

Величина общей жесткости (мг-экв/л)	Группа воды
0-4	мягкая
4-8	средней жесткости
8-12	жесткая
>12	очень жесткая

Принцип метода

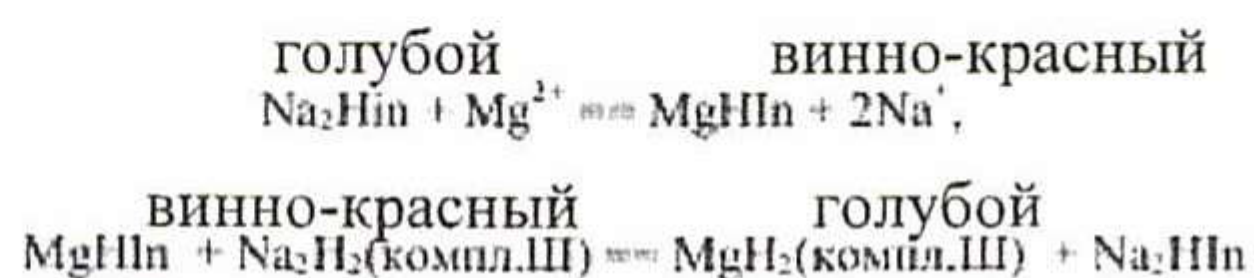
Общую жёсткость определяют титриметрическим методом с помощью реактива - двузамещённой натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, ЭДТА комплексон-III): $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Метод основан на способности трилона Б образовывать с ионами магния и кальция малодиссоциированные комплексы:



Поскольку комплексы с трилоном бесцветны, используется индикатор хромоген чёрный ЕТ-00 (Na_2HIn). Этот индикатор образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс винно-красного цвета, а при отсутствии их окрашен в синий цвет.

Соединения магния и кальция с индикатором более диссоциированы, чем комплексы магния и кальция с трилоном Б, поэтому при добавлении трилона магний и кальций из комплексов с хромогеном переходят в соединения с трилоном. При титровании воды сначала связываются с трилоном ионы Ca^{2+} , а затем Mg^{2+} . После связывания ионов магния раствор меняет свою окраску из винно-красной на голубую. На приближение конца титрования указывает появление фиолетовой окраски.



Индикатор меняет свою окраску не только от изменения содержания магния, но и от pH раствора, поэтому в титруемый раствор добавляется буфер (из NH_4OH и NH_4Cl), поддерживающий pH около 10. *Буферный раствор* поддерживает при изменении состава среды постоянство значения какой-либо характеристики, например pH (кислотно-основной буферный раствор) или окислительно-восстановительный потенциала (окислительно-восстановительный буферный раствор).

Метод применим для вод различной минерализации, но в пробе воды для титрования должно быть не более 0,5 мг-экв $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. При отсутствии в исследуемой воде ионов Mg^{2+} определение возможно лишь после добавления определенного количества Mg^{2+} , которое затем должно быть вычтено из результатов определения.

Применяемый для данного определения индикатор - хромоген чёрный - является очень чувствительным реактивом на многие тяжёлые металлы, поэтому их присутствие мешает определению при содержании: $Fe^{2+} > 1,0$ мг/л, $Al^{3+} > 2,0$ мг/л, $Fe^{3+} > 1,0$ мг/л. Особую осторожность следует соблюдать в отношении содержания меди, следы которой могут привести к неверным результатам. Для устранения влияния ионов Cu^{2+} в отмеренную для титрования пробу воды в начале прибавляют 1 мл 2%-ного раствора Na_2S ; в случае присутствия Mn в пробу добавляют 1 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксилamina ($NH_2OH-HCl$). Прочие ионы тяжёлых металлов, не мешая окраске, титруются трилоном так же, как и кальций и магний.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, штатив с бюреткой.

Реактивы и индикаторы:

трилон Б, хромоген чёрный, буфер (NH_4OH и NH_4Cl), $NaCl$

Ход определения

Вначале проводят ориентировочное определение с целью отбора объёма воды для точного определения.

Ориентировочное определение. Отмеривают пипеткой в титровальную склянку 1 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 0,2-0,3 мл буферного раствора, половину мерника смеси индикатора ЕТ-00 с $NaCl$ и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до голубой окраски раствора.

Расчёт содержания $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ производится по формуле:

$$V \cdot N \cdot 1000 = C, \text{ мг-экв/л}$$

где V - объём трилона Б в мл нормальности N , израсходованного на титрование 1 мл исследуемой воды.

Точное определение. В коническую колбу отмеривают пипеткой необходимый объём исследуемой воды с таким расчётом, чтобы в нём содержалось не более 0,3-0,4 мг-экв $Ca^{2+} + Mg^{2+}$.

Общий объём раствора доводят дистиллированной водой до 50 мл, добавляют 1 мл буферного раствора и мерник (100-150 мг) смеси индикатора ЕТ-00 с $NaCl$.

Раствор перемешивают и медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной через фиолетово-синюю в ярко-голубую. Конец титрования лучше всего наблюдать, поставив рядом заведомо перетитрованную пробу, до

цвета которой и следует титровать исследуемую пробу. При дальнейшем прибавлении трилона цвет и его интенсивность не меняются.

Таблица 8. Соотношение жесткости воды и необходимого объема воды для анализа

Жёсткость воды мг-экв	Объем для анализа, мл
0,5-7,0	50
7-15	25
15-30	10
30-50	5
Более 50	Воду соответственно разбавляют дистиллированной водой

Расчет

Расчёт жёсткости C_{Σ} в мг-экв $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ производится по формуле:

$$\frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_{\text{проба}}} = C_{\Sigma} \text{ мг - экв/л}$$

где V – объем раствора трилона Б в мл, N – нормальность раствора трилона, $V_{\text{проба}}$ – объём воды в мл, взятый на определение

Определение иона кальция (Ca^{2+})

Принцип метода

Метод основан на способности иона кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде ($\text{pH}=12-13$) соединение типа:



При трилонометрическом определении иона кальция используют индикатор мурексид, который в щелочной среде имеет фиолетовый цвет, а в соединении с Ca^{2+} – малиновый. Поскольку определение происходит в сильнощелочной среде ($\text{pH}=12-13$) необходимо предотвратить осаждение Ca^{2+} в осадок в виде CaCO_3 . Перед определением пробу воды подкисляют для перевода ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в свободную углекислоту, а затем дегазируют либо кипячением, либо продуванием через нее воздуха, освобожденного от углекислоты. После прибавления щелочи раствор титруют трилоном, который разрушает менее прочный комплекс тонов кальция с мурексидом и освобождает свободный мурексид. Раствор при этом меняет окраску от малиновой к фиолетовой. Магний при этом не титруется, так как он образует с трилоном менее прочный комплекс, чем с магнием.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, стеклянная палочка, штатив с бюреткой, газовая горелка или резиновая груша с трубкой, наполненной натронной известью.

Реактивы и индикаторы

0,05 н. раствор трилона Б, 25%-ного раствор NaOH , 0,1 н. раствор соляной кислоты, бумажка Конго, смесь мурексида с NaCl

Ход определения

На определение отбирают в коническую колбу на 200 мл такое количество исследуемой воды, в котором будет содержаться не более 0,5 мг-экв жёсткости, и доводят дистиллированной водой до 50 мл. Нейтрализуют воду 0,1 н. раствором HCl. Для этого в колбу бросают небольшой кусочек бумажки Конго и прибавляют по каплям соляную кислоту при постоянном помешивании до перехода окраски бумажки из красной в сиреневую. Бумажку извлекают стеклянной палочкой. Раствор в колбе кипятят в течение 5 минут или в течение этого времени продувают через жидкость воздух с помощью резиновой груши, соединённой с трубкой, наполненной натронной известью (смесь едкого натра NaOH и гашёной извести Ca(OH)₂) для поглощения угольной кислоты, содержащейся в воздухе. Если раствор кипятился, то его охлаждают, закрыв колбу пробкой, соединённой резиновой трубкой с трубкой, наполненной натронной известью.

К холодному раствору прибавляют 1 мл 25%-ного раствора NaOH и смесь мурексида с NaCl порциями по 30-50 мг с помощью малого мерника до тех пор, пока жидкость не окрасится в розовый цвет.

Подготовленную таким образом жидкость титруют 0,05 н. раствором трилона Б по каплям, при постоянном помешивании, до перехода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 минут. Желательно титрование проводить в присутствии оттитрованного раствора – «свидетеля», на окраску которого можно ориентироваться.

Расчет

Рассчитать содержание ионов Ca^{2+} в 1 л пробы можно по формулам:

$$\frac{V \cdot N \cdot 20 \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} = C \text{ мг/л}$$
$$\frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} = C_{\text{э}} \text{ мг - экв/л}$$

где V – объем раствора трилона Б в мл, N – нормальность раствора трилона, 20 - грамм-эквивалент кальция, $V_{\text{проба}}$ - объём воды в мл, взятый на определение

Определение иона хлора (Cl⁻)

Принцип метода

Определение иона хлора основано на осаждении Cl^- в виде трудно растворимой соли AgCl. В качестве индикатора используют раствор хромовокислого калия, который с ионами Ag^+ дает бурый осадок хромовокислого серебра Ag_2CrO_4 . Растворимость этой соли больше, чем AgCl, в присутствии Cl^- хромовокислое серебро разрушается, Cl^- переводит входящее в его состав серебро в AgCl. Первая же лишняя капля $AgNO_3$ в отсутствие Cl^- дает исчезающий бурый осадок Ag_2CrO_4 , придающий желтому раствору (окраска раствора K_2CrO_4) грязноватый, бурый оттенок.

Приборы/оборудование

Колба для титрования, пипетка, штатив с бюреткой.

Реактивы и индикаторы:

10%-ный раствор хромовокислого калия, 0,05 н. раствор азотнокислого серебра

Ход определения

Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода имеет большое содержание Cl^- , для точного определения её разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды для точного определения отбирают с таким расчётом, чтобы на одно определение затрачивалось 5-10 мл 0,05 н. раствора азотнокислого серебра.

Ориентировочное определение. На ориентировочное определение Cl^- не должно расходоваться более 1-2 мл 0,05 н. раствора азотнокислого серебра. Исходя из этого, при минерализации менее 1 г/л на определение берут 5 мл; при минерализации от 1 г/л до 25 г/л объем пробы составляет 1 мл; при минерализации более 25 г/л, пробу предварительно разбавляют в 10 раз и на определение берут 1 мл.

Отмеренный в пробирку объем анализируемой воды разбавляют до 5 мл дистиллированной водой и прибавляют одну каплю раствора 10%-ного хромовокислого калия. Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,05 н. раствор азотнокислого серебра до появления не исчезающей бурой окраски.

Расчёт количества Cl^- производят по формуле:

$$\frac{V \cdot N \cdot 35,5 \cdot 1000}{V_{\text{проба}}} = C \text{ мг/л}$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра(мл) нормальности N – 35,5 - грамм-эквивалент хлора, $V_{\text{проба}}$ - объем воды в мл, взятый на определение

Точное определение. Если при ориентировочном определении найденное содержание Cl^- в воде не превышает 100 мг/л, точное определение производят в 50 мл воды (при более высоком содержании Cl^- для определения отбирают соответственно меньшее количество исследуемой воды). К воде прибавляют 10 капель 10%-ного раствора хромовокислого калия и титруют 0,05 н. раствором азотнокислого серебра по каплям при постоянном помешивании до не исчезающей бурой окраски жидкости.

Расчет

Концентрация ионов Cl^- в 1 л пробы составляет:

$$\frac{V \cdot N \cdot 35,5 \cdot 1000}{V_{\text{проба}}} = C \text{ мг/л}$$

$$\frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_{\text{проба}}} = C_{\text{э}} \text{ мг - экв/л}$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра в мл, N – нормальность раствора азотнокислого серебра, 35,5 - грамм-эквивалент хлора, $V_{\text{проба}}$ - объем воды в мл, взятый на определение.

4.5. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Расчетные методы основываются на расчете концентрации компонента из полученных в результате химического анализа концентраций других компонентов. Расчетным методом определяют содержание иона магния, натрия и общей минерализации.

Определение иона магния (Mg^{2+})

Ион магния определяют путём расчёта. Если в 1 л воды найдено C_{Σ} мг-экв общей жёсткости и $C_{\Sigma, Ca}$ мг-экв Ca^{2+} , то в 1 л воды содержится:

$$(C_{\Sigma} - C_{\Sigma, Ca}) \cdot 12,2 = C_{Mg} \text{ мг/л}$$

$$C_{\Sigma} - C_{\Sigma, Ca} = C_{\Sigma, Mg} \text{ мг - экв/л}$$

Определение иона натрия (Na^{+})

Определение иона Na^{+} производят путём расчёта. Реально расчетом мы определяем сумму ионов Na^{+} и K^{+} . Поскольку количество миллиграмм-эквивалентов анионов равно количеству миллиграмм-эквивалентов катионов, то вычитая из суммы мг-экв анионов ($\Sigma_A = CO_3^{2-} + HCO_3^{-} + Cl^{-} + SO_4^{2-}$) жесткость ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$), получаем сумму $Na^{+} + K^{+}$. При высокой концентрации Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^{-} , NO_3^{-} их содержание также учитывают в расчете.

Пример вычисления. В результате анализа в 1л воды определено (табл. 9)

Сумма анионов равна $\Sigma_A = 30,13$ мг-экв/л, общая жёсткость - $Ca^{2+} + Mg^{2+} = 12,80$ мг-экв/л. Разность составляет Сумма $Na^{+} + K^{+}$ составляет:

$$Na^{+} + K^{+} = \Sigma_A - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) = 30,13 - 12,80 = 17,33 \text{ мг-экв/л}$$

Весовая концентрация определяет пересчетом на содержание иона Na^{+} - полученную величину умножают на эквивалентный вес натрия, равный 23. Такой расчет возможен, потому что в природных водах содержание иона K^{+} во много раз (обычно не менее чем, на порядок), меньше содержания Na^{+} .

$$C_{Na} = C_{\Sigma, Na} \cdot 23 = 399 \text{ мг/л}$$

Таблица 9. Содержание анионов в пробе подземных вод

Анионы	Количество	
	мг/л	мг-экв
CO_3^{2-}	Нет	Нет
HCO_3^{-}	152	2,49
Cl^{-}	866	24,40
SO_4^{2-}	148	3,68
NO_3^{-}	10	0,16
Сумма	-	30,13

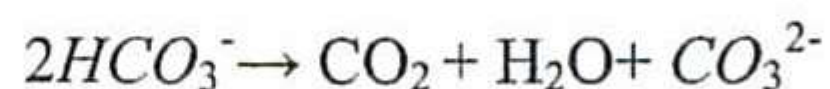
Определение общей минерализации

Определение общего содержания минеральных веществ производят путём суммирования весовых количеств всех найденных анализов ионов. Например, в 1 л воды найдено в мг (табл 10):

Таблица 10. Расчет минерализации пробы подземных вод

Ионы	Концентрация, мг/л
Na^+	399
Ca^{2+}	59
Mg^{2+}	160
HCO_3^-	152
Cl^-	866
SO_4^{2-}	148
NO_3^-	10
Сумма	1794

Полученная величина называется вычисленной общей минерализацией раствора. Для проверки точности выполненного анализа, полученный результат сопоставляют с экспериментально определённым в стационарной лаборатории весом «сухого остатка», который определяют путем выпаривания определенного объема исследуемой воды. Полученный сухой остаток теоретически должен быть меньше вычисленной минерализации на половину содержащегося в 1 л воды иона HCO_3^- , потому что при нагревании происходит реакция:



ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И КАЧЕСТВО ВОДЫ

Итак, в результате проведённого нами полевого анализа получены значения концентрации различных ионов в исследуемой воде, а также величина общей минерализации и водородный показатель pH . Что теперь делать с этой информацией? Как же качественно оценить эти данные? Давайте обратимся к современным нормативным документам, регламентирующим качество питьевой воды. Во-первых, это Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», во-вторых, Гигиенические нормативы 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

В этих документах установлены следующие нормативы для определённых нами компонентов химического состава воды (табл. 11).

Таблица 11. Предельно допустимые концентрации химических веществ в подземных водах

Показатель химического состава	Единицы измерения	ПДК	Показатель вредности	Класс опасности
Обобщённые показатели				
интенсивность запаха	балл	2		
привкус	балл	2		
цветность	градусы	20		
pH водородный показатель	единицы pH	6-9		
мутность	мг/дм ³	1,5		
минерализация	мг/дм ³	1000		
жёсткость общая	мг-экв/дм ³	7,0		
Органолептические показатели				
хлорид Cl^-	мг/дм ³	350	орг.	4
сульфат SO_4^{2-}	мг/дм ³	500	орг.	4
нитрит NO_2^-	мг/дм ³	3,0	орг.	2
железо суммарно Fe	мг/дм ³	0,3	орг.	3
Санитарно-токсикологические показатели				
аммоний NH_4^+	мг/дм ³	2,0	с.-т.	3
Вредные неорганические вещества				
натрий Na^+	мг/дм ³	200	с.-т.	2
магний Mg^{2+}	мг/дм ³	50	орг.привк.	3

Конечно, при оценке качества воды для питьевого водоснабжения определяют гораздо большее количество показателей химического состава, и анализ проводится в специализированных лабораториях, мы же ограничимся нашими результатами.

Выясним, что подразумевается под понятием «ПДК», показателем вредности и классом опасности. **Предельно допустимые концентрации (ПДК)** - максимальные концентрации, при которых вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния на состояние здоровья человека (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшают гигиенические условия водопотребления. **Показатель вредности** - лимитирующий признак вредности веществ, по которому установлен норматив:

с.-т. – санитарно-токсикологический,

орг. – органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. - изменяет запах воды; окр. - придает воде окраску; пен. - вызывает образование пены; пл. - образует пленку на поверхности воды; привк. - придает воде привкус; оп. - вызывает опалесценцию).

В основу классификации по **классам опасности** положены показатели, характеризующие различную степень опасности для человека химических соединений, загрязняющих питьевую воду, в зависимости от токсичности, кумулятивности (способности накапливаться в организме), способности вызывать отдаленные эффекты, лимитирующего показателя вредности. По классам опасности выделяют:

1 класс – чрезвычайно опасные: Be, Hg, P;

2 класс – высокоопасные: Al, Ba, B, Cd, Mo, As, Pb, Se, Sr, F, Li, Co и др.;

3 класс – опасные: Mn, Cu, Ni, NO₃, Cr⁶⁺, Zn, NH₄⁺;

4 класс – умеренно опасные: SO₄, Cl, H₂S.

Воздействие каждого химического элемента или соединения на организм человека специфично и изучается работниками медицины. Оно подробно изложено в специальной литературе, мы остановимся лишь на некоторых качественных показателях химического состава воды.

Величина **водородного показателя pH** зависит от температуры воды, степени её минерализации, характера растворённых в ней веществ. Данный показатель изменяется в значительных пределах: для вод сульфидных месторождений pH может понижаться до 1; для некоторых типов болотных вод - до 4; в случае формирования воды в некоторых разновидностях кристаллических пород pH может повышаться до 11-12. Водородный показатель питьевых вод должен находиться в диапазоне от 6 до 9.

Общая жёсткость (сумма эквивалентных концентраций ионов Ca²⁺ и Mg²⁺) - важный показатель качества в случае применения воды, как для питья, так и для технических целей. В жёсткой воде плохо мылится мыло, плохо развариваются овощи, она портит вид и аромат чая, даёт накипь, что засоряет трубы. Согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 величина данного показателя не должна превышать 7 мг-экв/л. Высокие природные значения показателя общей жёсткости встречаются, как правило, если в составе водовмещающих пород преобладают известняки (CaCO₃) и доломиты (CaMg(CO₃)₂), являющиеся источником поступления в подземные воды кальция и магния.

Повышенное содержание **железа** в питьевой воде вызывает чернильный привкус, мешает её использованию для питьевых и хозяйственных целей в связи с образованием ржавчины. Повышенное содержание **хлоридов** вызывает болезненные изменения в организме и отрицательно действует на кожу. Вода становится солоноватой на вкус. **Сульфат-ион** для человека малотоксичен. При концентрации 1000-2000 мг/л вызывает

расстройство желудочно-кишечного тракта. Высокое содержание сульфат-иона в воде (от 250 мг/л) ухудшает её вкусовые качества - появляется горьковатый привкус.

Источником поступления **азотсодержащих соединений** (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) в подземные воды могут являться азотные минеральные удобрения, отходы животноводства и коммунально-бытовые стоки. Основная доля участков с повышенными концентрациями азотсодержащих соединений обычно тяготеет к крупным населённым пунктам и районным центрам. Содержащиеся в воде нитраты опасны для здоровья, так как в соединении с пищевыми нитратами может быть превышена их допустимая доза (200 мг/сутки), следствием чего являются острые желудочно-кишечные расстройства. Очень высокое содержание нитратов и нитритов в продуктах и воде приводит к тому, что у их потребителей происходит превращение гемоглобина крови в метгемоглобин. Известно, что *гемоглобин* - это красные кровяные тельца, это белок, который переносит кислород от органов дыхания к тканям организма и углекислый газ от тканей к органам дыхания. Но следует учитывать, что в создании молекулы гемоглобина участвует ион железа в двухвалентной форме. Если происходит окисление закисного железа, вместо гемоглобина образуется так называемый «метгемоглобин» с потерей транспортной функции. Замещение 20 % гемоглобина на метгемоглобин может привести к кислородному голоданию, замещение 80 % приводит к удушью и смерти. Последствия этого процесса были описаны выше. В ряде стран установлена прямая зависимость заболевания раком от содержания нитратов в питьевой воде. Важным обстоятельством является то, что попадая в желудочно-кишечный тракт, под действием бактерий и дрожжей нитраты NO_3^- восстанавливаются до более токсичных нитритов NO_2^- , которые являются предшественниками образования нитрозаминов, канцерогенных веществ. Нитрозамины способны вызывать рак лёгких, гематомы и лейкозы.

Казалось бы, с твёрдой пищей мы можем употребить гораздо большие концентрации вредных веществ, однако в воде они находятся в более доступной ионной форме и усваиваются организмом лучше. Из микрокомпонентов тяжёлые металлы в повышенных концентрациях представляют наибольшую опасность для здоровья человека (табл. 12). И, если в небольших количествах многие из них имеют точно установленное биологическое значение (они входят в состав ряда веществ жизненно важных для организма, таких как некоторые гормоны (инсулин - Zn), ферменты (Fe, Mn, Cu, Mo и др.), витамины (витамин B_{12} - Co) и т.д.), то постоянное употребление воды с повышенным их содержанием приводит к различным заболеваниям (по Горшкову, 2001).

Согласно требованиям, указанным в СанПиН 2.1.4.1074-01, качество питьевой воды должно полностью соответствовать нормативам перед поступлением в распределительную и водопроводную сети. В тех случаях, когда качество природной воды изначально не отвечает этим требованиям, перед тем, как попасть к потребителям (то есть к нам), вода направляется на станцию водоподготовки, где её качественный состав доводится до кондиции.

Хозяйственная деятельность человека всегда основывалась на использовании воды, преимущественно поверхностной, конечно. Но поверхностные воды (реки, озёра) гораздо легче загрязняются, по сравнению с подземными. Другими словами, подземные воды, как правило, являются более защищёнными от поверхностного загрязнения благодаря наличию слабопроницаемых пород в кровле водоносного горизонта (например, глин),

которые не позволяют техногенным загрязняющим веществам проникнуть в воду. Конечно, для этого необходимо сплошное региональное распространение такой «брони», если же она отсутствует или в ней есть так называемые «гидрогеологические окна» (отверстия), то грязь поступит в подземные воды. Если концентрации токсичных компонентов превышают ПДК, иногда даже используется термин «заражение». Различные виды хозяйственной деятельности человека - промышленность, сельское хозяйство, строительство, утилизация и складирование отходов, транспорт, медицина и т.д. - это поставщики вредных веществ в атмосферу, поверхностные и подземные воды.

Таблица 12. Предельно допустимые концентрации микроэлементов и характер воздействия на организм человека

Элемент	ПДК, мг/л	Характер действия
Ni	0,1	канцероген (яд)
Cd	0,001	поражение почек, болезнь итаи-итаи
Cr ⁶⁺	0,05	поражение почек, легких, кожи
Cr ³⁺	0,5	недостаток ведёт к атеросклерозу
Cu ²⁺	1	поражение желудочно-кишечного тракта
Pb ²⁺	0,03	поражение кроветворной системы
Hg ²⁺	0,0005	поражение центральной нервной системы
Zn ²⁺	5	токсичен
As ³⁺	0,05	рак кожи
Se	0,01	токсичен
Be ²⁺	0,0002	поражение кроветворной системы, нервных клеток головного мозга
Mo ⁶⁺	0,25	"молибденовая подагра"
Mn ²⁺	0,1	поражение центральной нервной системы

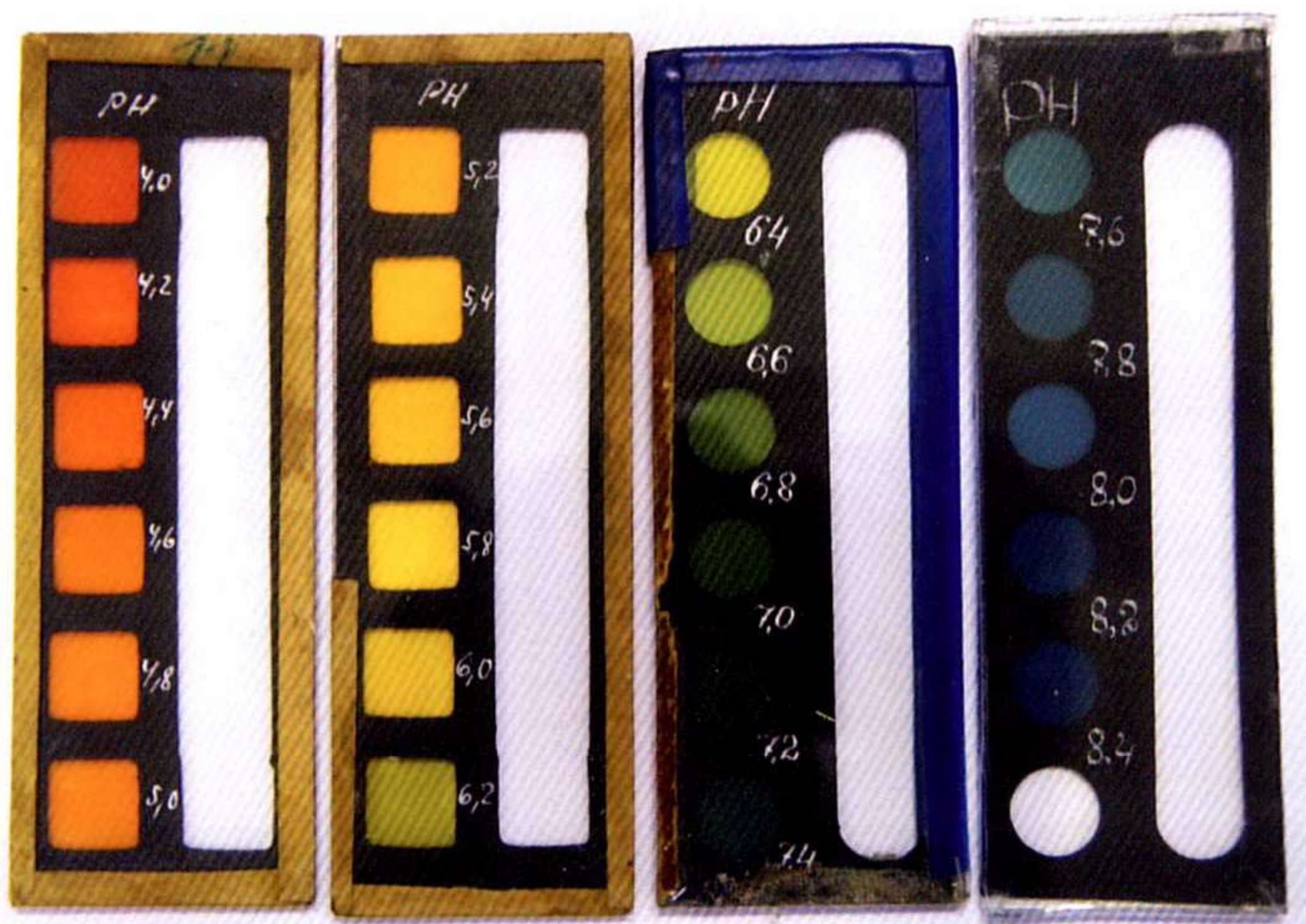
Однако повышенные и превышающие предельно допустимые концентрации содержания различных компонентов могут быть обусловлены и естественными факторами и процессами формирования химического состава подземных вод. По определению **подземные воды** являются многокомпонентной подвижной гидрогеохимической системой, существующей в определённых кислотно-щелочных (pH), окислительно-восстановительных (Eh) и термобарических (T , P) условиях. При постоянном взаимодействии воды с веществом водовмещающих горных пород определённые химические элементы минералов переходят в раствор, какие-то, наоборот, из раствора сорбируются на поверхности минеральных частиц, в присутствии бактерий происходят гидробиохимические реакции и т.д. Любое изменение внешних условий (в том числе и вследствие эксплуатации водозаборных скважин) приводит к дисбалансу в системе «вода-порода-газ-органика», которая вынуждена адаптироваться к ним и переходить к новому равновесному состоянию, в результате чего меняется и её химический состав.

Теперь Вы можете попробовать себя в роли исследователя-гидрохимика и с помощью описанных методов оценить качество природной воды, например, из колодца (скважины) на дачном участке, из родника в парке, из реки (озера, болота, пруда) или

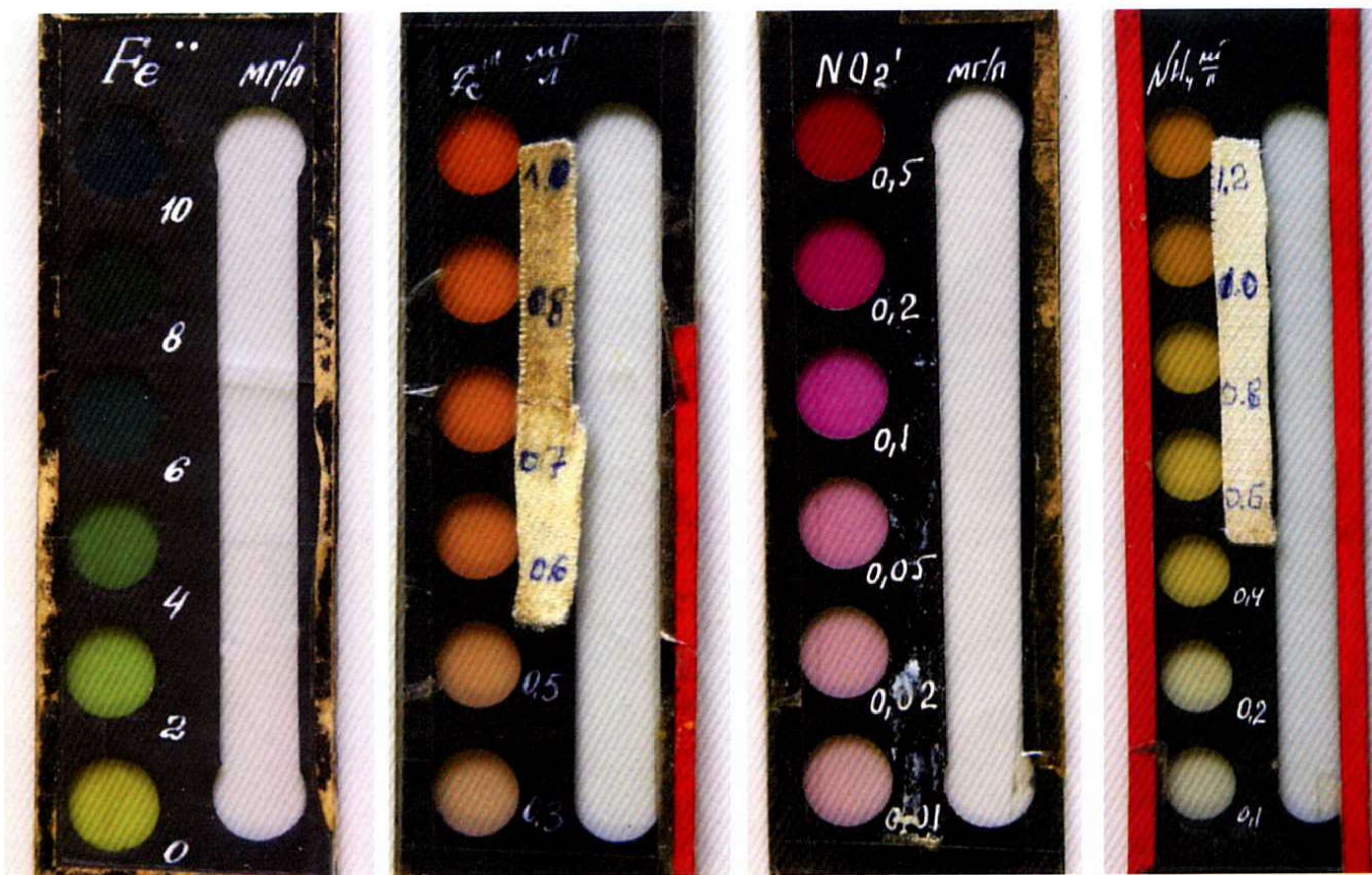
собрать и проанализировать состав атмосферных осадков. Качество водопроводной воды регламентируется государственными нормативными документами и, как правило, соответствует установленным стандартам. Но и здесь можно решить интересные задачи, используя предлагаемые методы. Например, сравнить, как меняется химический состав водопроводной воды до и после кипячения или до и после фильтра для очистки. Помимо этого можно проверить, соответствует ли химический состав купленной в магазине бутилированной воды заявленному на этикетке. Различные виды воды окружают нас и, на первый взгляд, ничем не отличаются, но так ли это с точки зрения их качества?

ЛИТЕРАТУРА

- Всеволожский В. А.* Основы гидрогеологии. Изд-во Моск. ун-та, 2007. 440 с.
- Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27 апреля 2003 г.)
- Гидрогеоэкология городов. М.С.Орлов, К.Е. .Питьёва. - М, Изд-во ИНФРА-М, 2012.
- Горшков С.П.* Концептуальные основы геоэкологии: Учебное пособие. – М.: Желдориздат, 2001 – 592 с.
- ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".
- Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие/ Н.Л.Глинка. - Изд.стер. - М.: КНОРУС, 2011. - 240 с.
- Иванов В.В., Невраев Г.А.* Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. – 168 с.
- Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия: учебник для вузов. - М.: Недра, 1993. - 384 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004.
- Основы гидрогеологии. Использование и охрана подземных вод./ Маринов Н.А., Орадовская А.Е., Пиннекер Е.В. и др. - Новосибирск; Наука, 1983. 231 с.
- Питьёва К.Е., Брусиловский С.А., Вострикова Л.Ю., Чесалов С.М.* Практикум по гидрогеохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. - 254 с.
- Полевая лаборатория для общего анализа воды (ПЛАВ-1). Инструкция. Составитель Резников А. Мукачёво, 1969.
- Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 26 сентября 2001 г.)
- Торосян В.Ф.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 195 с.



Приложение 1. Колориметрические шкалы для определения pH .



а

б

в

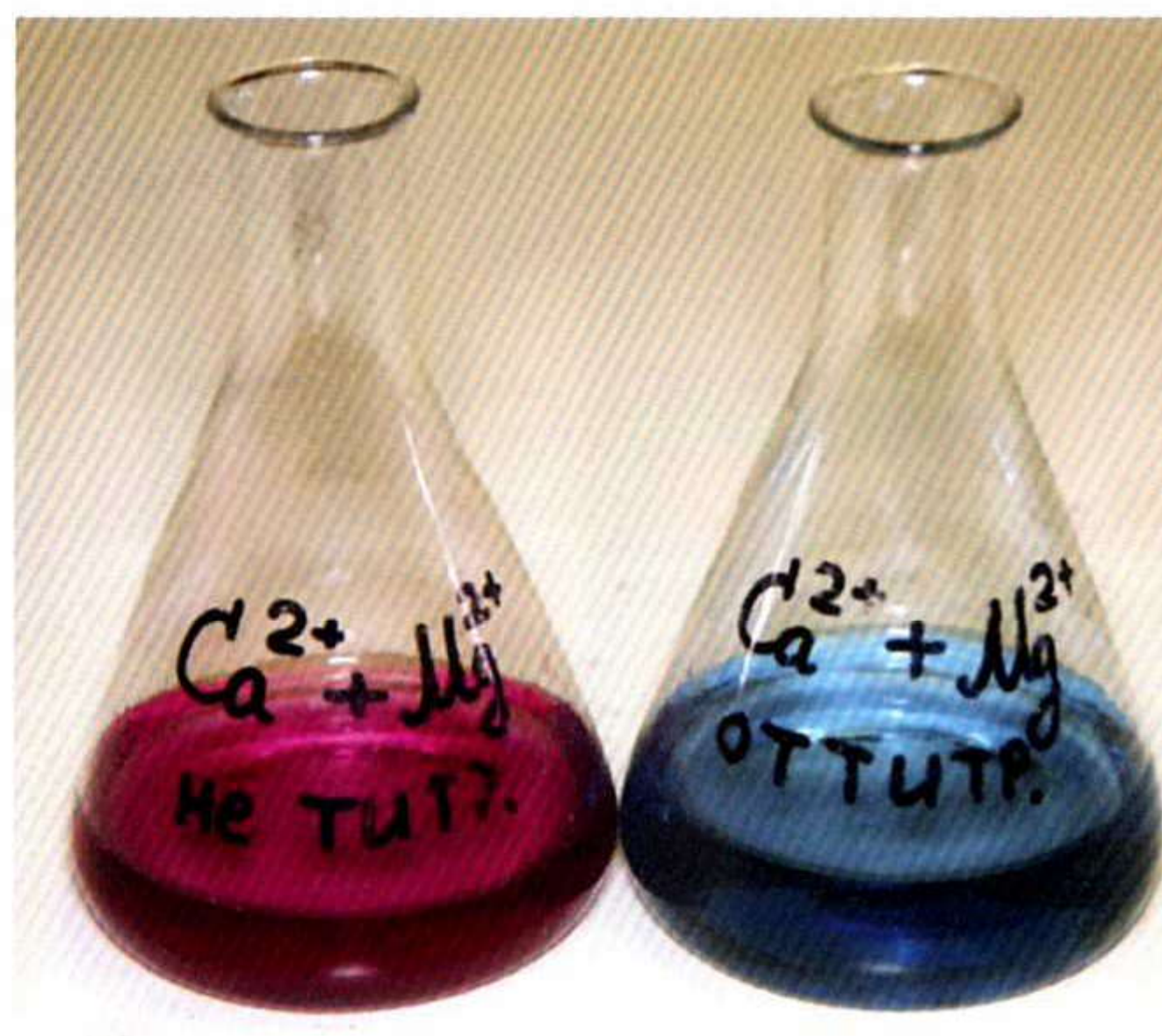
г

Приложение 2. Примеры колориметрических шкал для определения микрокомпонентов:

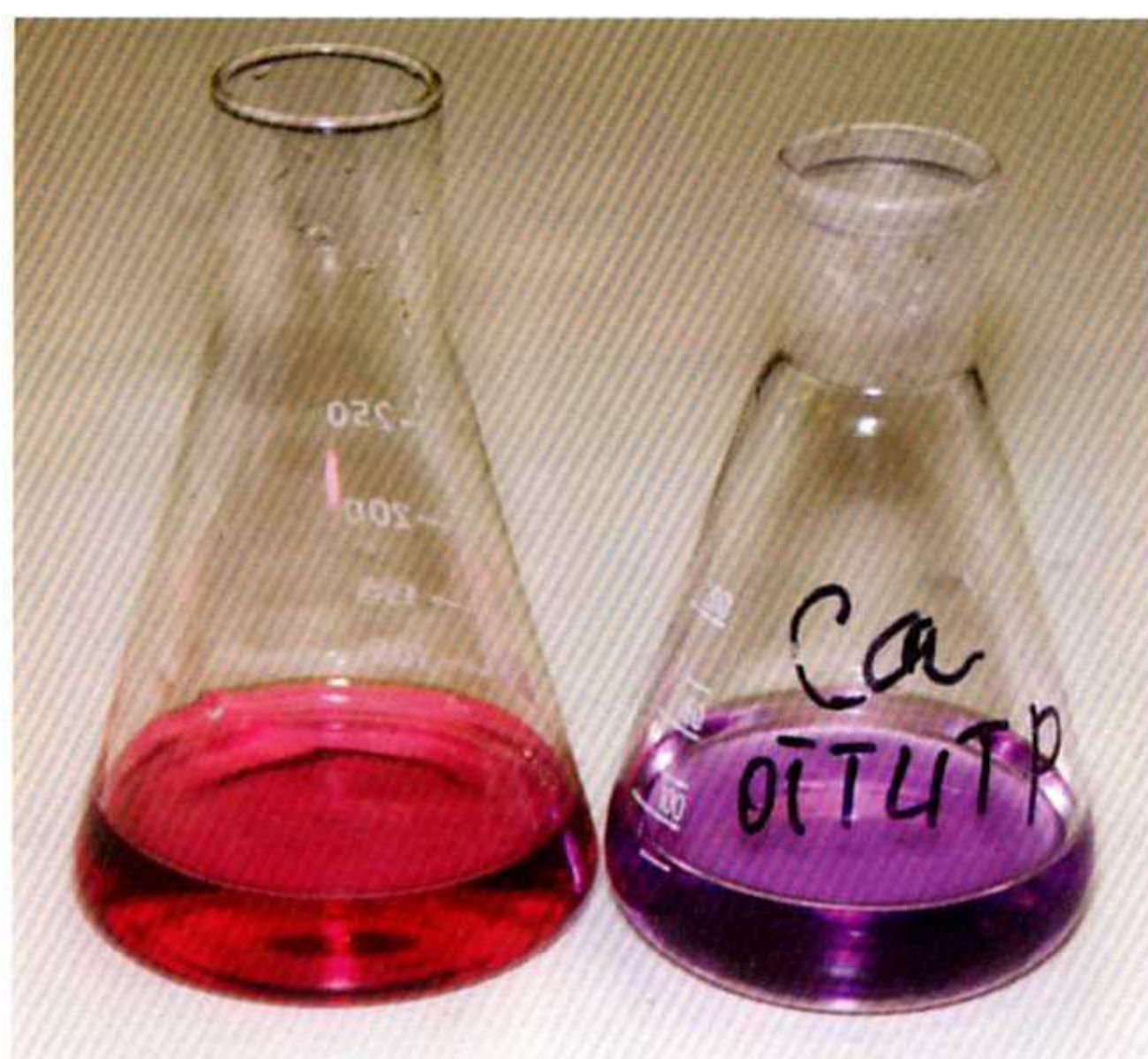
а – Fe^{2+} , б – Fe^{3+} , в – NO_2^- , г – NH_4^+ .



а



б



в



г

Приложение 3. Примеры окраски растворов до (слева) и после титрования (справа):
 а – определение свободной углекислоты, б – определение жесткости,
 в – определение иона кальция., г – определение иона хлора.