

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по химическому анализу
природных вод и сельскохозяйственной продукции

по дисциплине «Отраслевая экология»

для студентов специальности

70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»



Брест 2004

УДК 504 (476)

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Отраслевая экология» для студентов специальности 70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство». Они содержат руководство по определению химического состава природных вод, оценке их агрессивности по отношению к бетонным и металлическим конструкциям и пригодности для питья, методам анализа загрязненности пищевых продуктов нитратами.

Составитель: А.П. Головач, доцент

Рецензент: В.Н. Босак, заведующий лабораторией органического вещества мелиорированных почв Отдела проблем Полесья НАН РБ, к.б.н.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД И АГРЕССИВНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕТОНАМ И МЕТАЛЛАМ

Цель работы – ознакомиться с методами определения химического состава природных вод, способами выражения и практического применения результатов этих анализов.

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Анализ химического состава природных вод позволяет оценить их пригодность для различных потребителей, определить уровень их агрессивности для бетонных и металлических конструкций. *Химический состав* воды характеризуется: ионным составом, минерализацией, жесткостью, щелочностью, окисляемостью, активной концентрацией водородных ионов (рН), содержанием растворенных газов. Результаты химических анализов воды выражают в весовой, эквивалентной и процент-эквивалентной формах.

Весовая форма — представление ионно-солевого состава воды в миллиграммах (граммах) в 1 дм^3 (л, кг) воды. В зарубежной литературе результаты анализа могут быть приведены в частях на миллион (ppт), что соответствует концентрации $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Эквивалентная форма записи состава вод позволяет определить соотношение между ионами с точки зрения их способности участвовать в химических реакциях, оценить качество анализа, установить генезис вод. В расчетах используется форма записи — $\text{мг-экв}/\text{дм}^3 = \frac{\text{мг}/\text{дм}^3}{\text{Э}}$, где Э — химический эквивалент иона (табл. 1).

Таблица 1

Эквиваленты наиболее распространенных ионов природных вод

Катион	Э	Катион	Э	Анион	Э	Анион	Э
Na^+	23,0	H^+	1,0	Cl^-	35,5	I^-	126,91
K^+	39,1	Mn^{2+}	20,47	Br^-	79,9	OH^-	17,0
NH_4^+	18,03	Zn^{2+}	32,69	SO_4^{2-}	48,03	HS^-	33,07
Ca^{2+}	20,04	Cu^{2+}	31,77	HCO_3^-	61,0	H_2BO_3^-	60,82
Mg^{2+}	12,16	Pb^{2+}	103,59	CO_3^{2-}	30,0	H_2PO_4^-	96,98
Fe^{2+}	27,92	Ni^{2+}	29,35	NO_3^-	62,01	HPO_4^{2-}	47,99
Fe^{3+}	18,61	Co^{2+}	29,47	NO_2^-	46,0	HSiO_4^-	93,10
Al^{3+}	8,99	FeOH^{2+}	36,42	F^-	19,0	HSiO_3^-	77,09

При выражении содержания какого-либо иона в эквивалентной форме перед символом иона ставится знак г, например, гCa^{2+} , гHCO_3^- и т.д. На основе эквивалентной формы выражения состава можно определить погрешность анализа воды. Эта оценка основана на принципе электронейтральности раствора: сумма

концентраций катионов (*мг-экв/дм³*) равна сумме концентраций анионов. Так, сумма главных катионов природных вод должна быть равна сумме доминирующих анионов (анализ воды считается удовлетворительным, если расхождение между левой и правой частями выражения не превышает 5%):

$$\frac{Na^+}{23,0} + \frac{K^+}{39,1} + \frac{Ca^{2+}}{20,0} + \frac{Mg^{2+}}{12,16} = \frac{Cl^-}{35,5} + \frac{HCO_3^-}{61,03} + \frac{SiO_3^{2-}}{38,03} + \frac{SO_4^{2-}}{48,03}$$

Процент-эквивалентная форма показывает относительную долю участия того или иного иона в формировании ионно-солевого состава воды. Для вычисления процентного содержания анионов (катионов) их сумму принимают за 100% и рассчитывают процент содержания каждого аниона (катиона) по отношению к их сумме. Процент-эквивалентная форма позволяет устанавливать черты сходства вод, различающихся по минерализации.

Минерализация воды — это сумма минеральных веществ в граммах или миллиграммах, содержащихся в 1 дм³ воды. Для определения минерализации суммируют содержание всех ионов, определенных химическим анализом и выраженных в весовой форме.

Жесткость воды обусловлена наличием в ней солей кальция и магния. Жесткость воды выражают в *мг-экв/дм³* (1 *мг-экв/дм³* жесткости или 12,16 *мг/дм³* ионов магния). За рубежом жесткость воды измеряют различными градусами жесткости: один немецкий градус составляет 10 *мг/л* CaO; один английский градус—10 *мг* CaCO₃ в 0,7 л воды; один французский градус—10 *мг/л* CaCO₃; один американский градус—1 *мг/л* CaCO₃. Различают карбонатную (устраняемую), некарбонатную (постоянную) и общую жесткость воды. Карбонатная жесткость обусловлена содержанием в воде карбонатных и бикарбонатных солей кальция и магния. При кипячении воды она легко устраняется, так как бикарбонаты распадаются с образованием углекислоты и декантацией карбоната кальция и гидроксида магния. Некарбонатная жесткость обусловлена кальциевыми и магниевыми солями серной, соляной, кремниевой и азотной кислот. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости определяет общую.

Жесткость природных вод не является вредной для здоровья человека, а скорее наоборот, так как кальций способствует выводу из организма кадмия, отрицательно влияющего на сердечно-сосудистую систему. Однако повышенная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых нужд, поэтому норма общей жесткости для питьевой воды — 7 *мг-экв/дм³*. При жесткости до 4 *мг-экв/дм³* вода считается мягкой; 4 — 8 *мг-экв/дм³* — средней жесткости; 8—12 *мг-экв/дм³* — жесткой; более 12 *мг-экв/дм³* — очень жесткой, мало пригодной для практического использования.

Жесткость воды ограничивается для питательной воды котлов, поскольку соли кальция и магния образуют накипь на стенках котлов, что приводит к снижению их экономичности, а иногда к авариям. Жесткость воды лимитируется при ее использовании на предприятиях бумажной и текстильной промышленности, при производстве искусственного волокна, в добавочной воде оборотных систем водоснабжения и т.п.

Щелочность воды (*мг-экв/дм³*) определяется суммой содержащихся в воде гидроксильных ионов и анионов слабых кислот — угольной, органических. Различают бикарбонатную, карбонатную и гидратную щелочность, а их сумма определяет общую щелочность воды. Щелочные металлы в природных водах обычно представлены ионами калия и натрия с преобладанием последнего.

Окисляемость воды (т. е. количество кислорода в $\text{мг}/\text{дм}^3$, эквивалентное расходу окислителя, необходимого для окисления примесей в данном объеме) обусловливается присутствием органических и некоторых легкоокисляющихся неорганических примесей. В зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную и бихроматную окисляемость ($1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ соответствует окисляемости $0,253 \text{ мг}/\text{дм}^3 \text{ KMnO}_4$). Резкое повышение окисляемости воды свидетельствует о ее загрязнении органическими примесями, поэтому по величине окисляемости природной воды можно судить о ее гигиенической характеристике. Для питьевой воды окисляемость не лимитируется, но она ограничивается для питательной воды котлов, так как вызывает ее вспенивание, ограничивается для охлаждающей воды из-за возможного биообрастания труб и аппаратуры, лимитируется для воды, используемой при изготовлении синтетических волокон и пластмасс, и т. п.

Активная реакция воды является показателем ее щелочности или кислотности, количественно она характеризуется концентрацией водородных ионов. Молекулы воды диссоциируют на ионы водорода и гидроксиды: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Константа равновесия K для этой реакции определяется уравнением $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = K$. Произведение концентраций ионов водорода и гидроксидов в водном растворе K — величина, постоянная для любого водного раствора при данной температуре. При комнатной температуре можно принять $K = 10^{-14}$. Тогда в нейтральном растворе концентрации водородных и гидроксидных ионов равны, т. е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г ионов}/\text{дм}^3$.

По концентрации водородных ионов можно судить о кислотности или щелочности воды, т. е. при $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ растворы имеют кислую реакцию, а при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ — щелочную.

На практике активную реакцию воды выражают водородным показателем pH , являющимся отрицательным десятичным логарифмом концентрации водородных ионов, т. е. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Для нейтральной воды $\text{pH} = 7$, для кислой — меньше 7 и для щелочной — больше 7. Природные воды по величине pH можно классифицировать на кислые — $\text{pH} = 1 \dots 3$, слабокислые — $\text{pH} = 4 \dots 6$, нейтральные — $\text{pH} = 7$; слабощелочные — $\text{pH} = 8 \dots 10$, щелочные — $\text{pH} = 11 \dots 14$. Активная реакция природных вод обычно варьируется в пределах $6,5 \dots 8,5$, что соответствует лимитам питьевой воды.

Совокупность физико-географических и геологических характеристик Республики Беларусь обуславливает здесь формирование подземных вод с повышенным содержанием железа (до $1,5 - 30 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и даже $510 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при ПДК= $0,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$) и марганца (до $0,5 - 0,8 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при ПДК= $0,1 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

Железо и марганец присутствуют в природных водах в формах, зависящих от величины pH и окислительно-восстановительного потенциала. Так, железо может находиться в формах двух- и трехвалентных ионов, органических и неорганических коллоидов, комплексных соединений, тонкодисперсной взвеси, сульфида железа, гидроксидов железа. В подземных водах при отсутствии кислорода железо и марганец встречаются обычно в форме двухвалентных солей. В поверхностных водах железо и марганец встречаются в форме органических комплексных соединений, коллоидов или тонкодисперсных взвесей. Обычно содержание железа и марганца в природных водах не превышает нескольких десятков $\text{мг}/\text{дм}^3$, а в шахтных водах достигает нескольких сотен $\text{мг}/\text{дм}^3$ и более. Длительное употребление человеком воды с повышенным содержанием железа может привести к заболеванию печени (гемосидерит); такая вода неприятна на

вкус, причиняет неудобства в быту. Поэтому содержание железа в питьевой воде не должно превышать $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а марганца— $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

В поверхностных водах одной из основных причин эвтрофирования водотоков и водоемов является *нитратный азот*, а для подземных вод он значительно ухудшает условия питьевого водопользования с санитарно-токсикологических позиций.

Азотсодержащие вещества (ионы аммония, нитритные и нитратные) образуются в воде в результате восстановления нитритов и нитратов железа (II) сероводородом, гумусовыми веществами и т. д. либо в результате разложения белковых соединений, вносимых в водоем со сточными водами. В артезианских водах содержание нитратов достигает десятых долей мг/дм^3 , а в поверхностных водах—до тысячных долей мг/дм^3 . Формы азотсодержащих соединений, присутствующих в воде, позволяют судить о времени внесения в водоем сточных вод. Например, присутствие ионов аммония и отсутствие нитритов свидетельствуют о недавнем загрязнении воды.

Содержание в питьевой воде более 50 мг/дм^3 нитратов приводит к нарушению окислительной функции крови (метгемоглобинии), поэтому содержание нитратов в питьевой воде не должно превышать 45 мг/дм^3 .

Растворенные в воде газы — кислород, углекислоты, сероводород, метан и азот имеют значение для оценки ее качества. Так, углекислота, сероводород, кислород придают воде при определенных условиях коррозионные свойства по отношению к металлам и бетонам.

Углекислота присутствует во всех природных водах от нескольких мг/дм^3 (поверхностные воды) до сотен мг/дм^3 (подземные воды). В зависимости от pH воды углекислота содержится в ней в виде свободной углекислоты, представляющей собой растворенный в воде газ CO_2 , гидрокарбонат- и карбонатионов. В кислых водах ($\text{pH} < 5$) вся углекислота находится в виде углекислого газа CO_2 (H_2CO_3), в нейтральных и слабощелочных водах преобладают ионы HCO_3^- , при $\text{pH} > 8$ появляются ионы CO_3^{2-} , при $\text{pH} > 10,5$ в воде присутствуют только карбонатные ионы.

Большое практическое значение имеет *агрессивность воды*, т. е. ее способность растворять химические вещества, входящие в состав материалов, из которых строятся сооружения. Агрессивность воды зависит от большого числа факторов и связана с химическим составом воды (с присутствием в ней ионов водорода, свободного диоксида углерода, сульфатов и магния) и режимом стока. Агрессивные свойства воды проявляются по отношению к бетону и металлам.

Агрессивность воды по отношению к бетону выражается в разрушительном воздействии на бетонные сооружения. Учитывают следующие виды агрессивности: выщелачивающую, углекислую, общекислотную, сульфатную и магниальную.

1. *Выщелачивающая агрессивность* связана с выщелачиванием карбонатов, главным образом кальция. Если вода, контактирующая с бетоном, содержит высокие концентрации Ca^{2+} , а также HCO_3^- и CO_3^{2-} , то карбонат кальция бетона переходит в раствор. В зависимости от типа цемента в составе бетона вода считается агрессивной при карбонатной жесткости меньшей $0,54 - 2,14 \text{ мг-экв/дм}^3$.

2. *Углекислотная агрессивность* обусловлена высокими концентрациями растворенной в воде углекислоты CO_2 . Эта агрессивность проявляется как в отношении металла (коррозия), так и бетона. Разрушение бетона, как и при выщелачивающей агрессивности, сводится к растворению карбоната кальция. Воды,

обладающие карбонатной жесткостью менее $1,4 \text{ мг-экв/дм}^3$, следует считать агрессивными, независимо от всех других показателей.

3. *Общекислотная агрессивность* воды связана с повышенной концентрацией ионов водорода (пониженная величина pH). При этом бетон разрушается из-за растворения в кислой среде защитной карбонатной корки. Вода считается агрессивной для всех типов цементов: если карбонатная жесткость меньше $8,6 \text{ мг-экв/дм}^3$ при $\text{pH} < 7$; если карбонатная жесткость больше $8,6 \text{ мг-экв/дм}^3$ при $\text{pH} < 6,7$ — в пластах высокой проводимости и при $\text{pH} < 5$ — в слабопроницаемых пластах.

4. *Сульфатная агрессивность* обусловлена присутствием в воде иона SO_4^{2-} . Этот вид агрессии проявляется в кристаллизации в бетоне новых соединений и выщелачивании бетона. По сульфатной агрессии для обычных цементов воду относят к слабоагрессивной при содержании иона SO_4^{2-} от 250 до 800 мг/дм^3 и к агрессивной при содержании более 800 мг/дм^3 . В породах высокой проводимости для бетона на портландцементе подземная вода считается агрессивной при следующих попарных содержаниях ионов (*в мг/дм³*):

Cl^-	0-3000	3001-5000	5000
SO_4^{2-}	250-500	501-1000	1000

В породах слабой водопроводимости подземная вода считается агрессивной при содержании иона $\text{SO}_4^{2-} > 1000 \text{ мг/дм}^3$, а для бетонов на пуццолановом, шлаковом и песчано-пуццолановом портландцементе — при содержании иона $\text{SO}_4^{2-} > 4000 \text{ мг/дм}^3$, независимо от содержания Cl^- .

5. *Магнезиальная агрессивность* вызывает разрушение и вспучивание бетонных конструкций. Для портландцемента, находящегося в сильно проницаемых породах, вода считается агрессивной при содержании иона $\text{Mg}^{2+} > 5000 \text{ мг/дм}^3$, для других видов цемента — при содержании ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} , превышающем следующие попарные соединения ионов (*в мг/дм³*):

SO_4^{2-}	0-1000	1001-2000	2001-3000	3001-4000
Mg^{2+}	5000	3001-5000	2001-3000	1000-2000

Агрессивность воды по отношению к металлу связана с корродирующей способностью вод. Агрессивными по отношению к металлу являются воды: углекислые; сероводородные кислые; обогащенные кислородом. Корродирующая способность воды может быть определена при помощи коэффициента коррозии K_k :

— для вод с кислой реакцией

$$K_k = r\text{H}^+ + r\text{Al}^{3+} + r\text{Fe}^{2+} + r\text{Mg}^{2+} - r\text{CO}_3^{2-} - r\text{HCO}_3^-$$

— для щелочных вод

$$K_k = r\text{Mg}^{2+} - r\text{HCO}_3^-$$

По величине коэффициента коррозии различают следующие группы вод (содержание Ca^{2+} в мг/дм^3):

— корродирующие, $K_k > 0$;

— полукорродирующие, $K_k < 0$, но $K_k + 0,05\text{Ca}^{2+} > 0$;

— некорродирующие, $K_k + 0,05\text{Ca}^{2+} < 0$.

II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Для проведения лабораторных опытов необходимо уметь правильно обращаться с химической посудой и оборудованием.

Пипетки (рис. 1, а) предназначены для точного отбора определенного объема жидкости и перенесения его из одного сосуда в другой. На пипетке указывается ее вместимость (в мл) и температура, при которой проведена градуировка. Пипетка рассчитана на выливание определенного объема жидкости (1 – 100 мл). Пипетки бывают двух видов (см. рис. 1, а): обычные (пипетки Мора), рассчитанные на определенный объем, и градуированные, пользуясь которыми, можно отмеривать любой нужный объем раствора, постепенно выпуская жидкость от одной метки до другой.

Для наполнения пипетки нижний конец пипетки погружают в раствор и засасывают его с помощью резиновой груши. Когда уровень жидкости поднимается выше черты, быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки и вынимают пипетку из раствора. Затем лишний раствор осторожно выпускают до тех пор, пока нижний край мениска не совпадет с чертой, нанесенной на пипетку. В тот момент, когда мениск коснется черты, палец плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки и останавливают вытекание жидкости (рис. 1, б). Наполненную пипетку переносят в колбу для титрования, держа почти вертикально; открыв верхнее отверстие, дают раствору стечь (рис. 1, в). Выпустив жидкость из пипетки, последнюю каплю удаляют прикосновением кончика пипетки к стенке стакана или колбы.

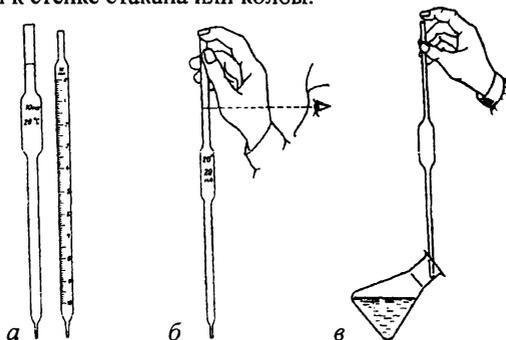


Рис. 1. Пипетки (а), положение пипетки при установке мениска на уровне метки (б), выливание раствора из пипетки (в).

Бюретки (рис. 2, а) служат для отсчета объема рабочего раствора, израсходованного на титрование. Они представляют собой узкие, градуированные по длине цилиндрические стеклянные трубки. Один конец трубки сужен и снабжен стеклянным краном или резиновой трубкой, соединенной с капилляром. Резиновая трубка либо зажимается снаружи зажимом, либо закрывается изнутри стеклянным шариком. Чтобы слить жидкость, нужно открыть кран, отпустить зажим или оттянуть резиновую трубку от шарика. Наиболее часто используют бюретки с резиновым затвором. Вместимость бюреток – от 1 до 100 мл.

Перед титрованием бюретку ополаскивают раствором титранта. Объем растворов отсчитывают по нижней границе мениска для бесцветных растворов (рис. 2, б), по верхней — для окрашенных.

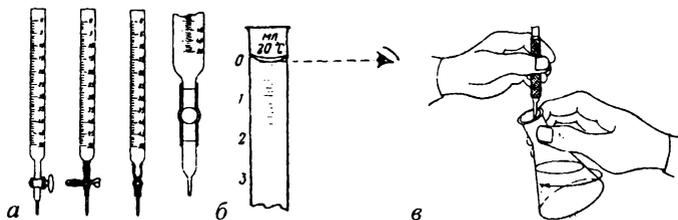


Рис. 2. Бюретки (а), положение глаза при отсчете на бюретке бесцветных растворов (б), положение рук при титровании (в).

Бюретку наполняют раствором с помощью воронки так, чтобы вначале уровень жидкости был несколько выше нулевого деления шкалы. Затем убирают воронку и, сливая лишний раствор, устанавливают нижний мениск его на нулевом делении. Объем раствора, израсходованного на титрование, измеряют по изменению положения мениска. При отсчете глаз должен быть точно на уровне жидкости (рис. 2, б), иначе отсчет будет сделан неправильно. Титрование осуществляют, медленно приливая раствор из бюретки в коническую колбу при постоянном перемешивании раствора (рис. 2, в).

Мерные цилиндры (рис. 3, а) используют для приблизительного отмеривания объемов жидкости. Они представляют собой толстостенные градуированные стеклянные цилиндры с широкой подставкой для устойчивости. Мерные цилиндры бывают различной емкости — от 10 мл до 2 л. При использовании цилиндра его наполняют жидкостью до объема немного меньше требуемого, затем, добавляя жидкость по каплям, доводят объем до необходимого уровня. В случае прозрачной жидкости уровень следует отмеривать по нижнему краю мениска, глядя на цилиндр сбоку на уровне мениска (см. рис. 2, б).

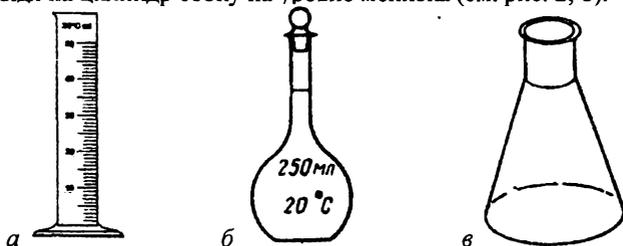


Рис. 3. Мерный цилиндр (а), мерная (б) и коническая колбы (в).

Мерные колбы (рис 3, б) — сосуды плоскодонные, круглые, с длинным узким горлом, на которое нанесена круговая метка; до этой метки мерную колбу заполняют жидкостью. На колбе указана вместимость (от 25 до 2000 мл) и температура, при которой проведена градуировка. При заполнении мерной колбы жидкость наливают таким образом, чтобы ее уровень был ниже кольцевой метки. Затем по каплям доводят объем жидкости до метки. При добавлении последних капель соблюдают особую осторожность, чтобы не перелить раствор. Глаз должен находиться на уровне круговой метки на горле мерной колбы. После доведения объема раствора до метки колбу закрывают пробкой, раствор тщательно перемешивают, поворачивая несколько раз колбу вниз пробкой и возвращая в исходное положение.

Конические колбы (рис. 3, в), используемые для титрования в макроколичественном анализе, обычно имеют вместимость 200 мл.

2. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД

2.1. Комплексометрическое определение ионов жесткости

Принцип метода. Метод определения жесткости основан на образовании прочного комплексного соединения при рН 10 ионов кальция и магния с этилендиаминтетраацетатом натрия (трилоном Б, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$). Определение проводят титрованием пробы в присутствии индикатора. При рН 12–13 комплекс магния разрушается, а комплекс кальция остается устойчивым, поэтому при титровании раствором трилоном Б отсутствие свободных ионов кальция обнаруживается индикатором. Минимально определяемая концентрация ионов жесткости $0,05 \text{ мг-экв/дм}^3$.

Реактивы:

1. Трилон Б, $0,05 \text{ М}$ раствор.
2. Буферный раствор аммиака (рН 10).
3. Гидроксид натрия, 1 н. раствор.
4. Соляная кислота, 1 н. раствор.
5. Индикаторы: мурексид и эриохром черный Т.

Ход определения

1. Определение ионов Ca^{2+} .

В колбу для титрования помещают 50 мл пробы (V) и 50 мл дистиллированной воды. Доводят рН раствора до 3, прибавляя по каплям раствор 1 н. соляной кислоты (контроль по универсальной индикаторной бумажке). Раствор кипятят в течение 3 мин. для удаления CO_2 . В охлажденную пробу прибавляют 2 мл раствора гидроксида натрия, $1\text{--}2$ микрошпателя мурексида и сразу титруют раствором трилона Б до появления интенсивного фиолетового окрашивания, устойчивого в течение 3 минут . Израсходованный объем этого раствора (a) отвечает содержанию кальция.

Расчет. Содержание ионов Ca^{2+} в мг-экв/дм^3 вычисляют по формуле:

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 1000}{V},$$

где a — объем $0,05 \text{ М}$ раствора трилона Б, израсходованного при титровании пробы с мурексидом, мл ; V — объем пробы, взятой для определения, мл .

2. Определение жесткости воды.

В колбу для титрования помещают 50 мл пробы (V) и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл . Потом прибавляют 5 мл буферного раствора аммиака и $1\text{--}2$ микрошпателя эриохрома черного Т, затем титруют до перехода фиолетового окрашивания в синее. Израсходованный на титрование объем раствора трилона Б (b) отвечает содержанию ионов жесткости.

Расчет. Жесткость в мг-экв/дм^3 вычисляют по формуле:

$$\text{Ж} = \frac{b \cdot 0,05 \cdot 1000}{V},$$

где b — объем $0,05 \text{ М}$ раствора трилона Б, израсходованного при титровании пробы с эриохром черным, мл ; V — объем пробы, взятой для определения, мл .

3. Определение ионов Mg^{2+} . Содержание магния (мг-экв/дм^3) в анализируемой пробе воды можно рассчитать по результатам определения жесткости и кальция:

$$\text{Mg}^{2+} = \text{Ж} - \text{Ca}^{2+}.$$

2.2. Комплексометрическое определение ионов железа с роданидом

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии ионов трехвалентного

железа с роданид-ионом в сильнокислой среде с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Определение проводят после предварительного окисления железа (II) персульфатом аммония в кислой среде. Метод позволяет обнаружить железо (III), в этом случае пробу анализируют, не добавляя персульфата аммония, а интенсивность окраски измеряют немедленно, так как она быстро меняется.

Предел обнаружения железа 0,05 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы 0,05—2 мг/л общего железа.

Реактивы:

1. Стандартный (рабочий) раствор железоаммонийных квасцов с содержанием 0,005 мг Fe в 1 мл раствора.
2. Роданид калия или аммония, 50%-ный раствор.
3. Персульфат аммония или калия в кристаллах.
4. Соляная кислота (1:1).

Ход определения

Из тщательно перемешанной пробы отбирают пипеткой 25 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 1 мл соляной кислоты, несколько кристалликов персульфата аммония, 1 мл 50% роданида калия или аммония. Доводят объем до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин. фотометрируют при сине-зеленом светофильтре ($\lambda = 490$ нм) в кюветках с толщиной оптического слоя 2–5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной, как проба.

Содержание общего железа (мкг) находят по калибровочному графику или визуально по интенсивности окраски пробы и шкалы стандартных растворов.

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0—0,5—1—3—5—10 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию железа 0—2,5—5—15—25—50 мкг, доводят объем до 25—30 мл дистиллированной водой и проводят анализ, как исследуемой воды. Окраска устойчива в течение 2 ч. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность — содержание железа (мкг).

Расчет. Концентрацию железа (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = A/V,$$

где A — содержание железа, найденное по калибровочному графику или визуально по шкале стандартных растворов, мкг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

2.3. Определение нитратов с помощью нитрат- селективного электрода

Принцип метода. Метод анализа заключается в измерении величины равновесного потенциала ионоселективного электрода, погруженного в раствор анализируемого иона. Потенциал измеряют относительно электрода сравнения с помощью иономера. Концентрацию анализируемого иона находят по градуировочному графику. Для регулирования ионной силы используют 0,5 М раствор сульфата калия.

Реактивы:

1. Основной стандартный раствор KNO_3 с концентрацией 10^{-1} моль/дм³ нитрат-иона.
2. Фоновый раствор: 0,5 М раствор сульфата калия.

Ход определения

Измерения производят на приборе ЭКОТЕСТ-2000И (правила использования анализатора см. в приложении 1). В мерную колбу на 50 см³ вносят 45 см³ пробы и 5 см³ фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан на 50 см³,

измеряют температуру раствора и при необходимости термостатируют. Погружают в раствор ион-селективный электрод и электрод сравнения и измеряют значение равновесного потенциала. Ионмер градуируют в значениях концентраций определяемого иона, что позволяет получить результаты измерений в моль/дм^3 или мг/дм^3 .

После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для каждой пробы проводят два параллельных определения.

Калибровочный график. Для градуировки ионмера применяют стандартные растворы нитрат-иона. Из основного стандартного раствора с концентрацией $10^{-1} \text{ моль/дм}^3$ готовят серию стандартных растворов с концентрациями нитрат-иона от 10^{-6} до $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$.

$> 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$: пипеткой на 10 см^3 отмеряют 10 см^3 основного стандартного раствора, переносят в колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

$> 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$: пипеткой на 10 см^3 отмеряют 10 см^3 раствора с концентрацией нитрат-иона $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, переносят в колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

$> 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$: пипеткой на 10 см^3 отмеряют 10 см^3 раствора с концентрацией нитрат-иона $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, переносят в колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

$> 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$: пипеткой на 10 см^3 отмеряют 10 см^3 раствора с концентрацией нитрат-иона $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, переносят в колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

$> 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$: пипеткой на 10 см^3 отмеряют 10 см^3 раствора с концентрацией нитрат-иона $10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, переносят в колбу на 100 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика в мерные цилиндры на 50 см^3 последовательно вносят по 45 см^3 каждого из стандартных растворов с концентрациями нитрат-ионов от 10^{-6} до $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ и по 5 см^3 фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан на 50 см^3 , измеряют температуру растворов, погружают в раствор ион-селективный электрод и электрод сравнения и измеряют значения равновесных потенциалов.

Измерения проводят в порядке возрастания концентрации. После каждого измерения электроды осушают фильтровальной бумагой.

В память прибора будут записаны результаты градуировки по нитрат-иону, которые можно использовать для анализа проб воды.

III. ЗАДАНИЕ

1. Определить в пробе воды ионы жесткости, железа и нитрат-ионы.
2. На основании данных химического анализа воды оценить ее агрессивность по отношению к бетонным и металлическим конструкциям и пригодность для питья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы исследования качества воды водоемов / Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.: Под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
2. Унифицированные методы анализа вод. / Под ред. Ю.Ю. Лурье. Издание 2-е, исправленное. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
3. Николодзе Г.И. Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк. – 1987. – 479 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ

Цель работы – научиться оценивать содержание нитратов в сельскохозяйственной продукции с позиций экологической безопасности.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Нитраты - неотъемлемая часть всех наземных и водных экосистем, поскольку процесс нитрификации, ведущий к образованию окисленных неорганических соединений азота, носит глобальный характер. В то же время, в связи с применением в больших масштабах азотных удобрений, поступление неорганических соединений азота в растения возрастает. Избыточное потребление азотных удобрений не только ведет к аккумуляции нитратов в растениях, но и способствует загрязнению водоемов и грунтовых вод остатками удобрений, в результате чего территория загрязнения сельхозпродукции нитратами расширяется. Однако накопление нитратов в растениях может происходить не только от переизбытка азотных удобрений, но и при недостатке других их видов (фосфорных, калийных и др.) путем частичной замены недостающих ионов нитрат-ионами при минеральном питании, а также при снижении у ряда растений активности фермента нитратредуктазы, превращающего нитраты в белки.

Ввиду этого наблюдается четкое различие видов и сортов растений по накоплению и содержанию нитратов (табл. 1). Существуют, например, виды овощных культур с большим и малым содержанием нитратов. Так, накопителями нитратов являются семейства тыквенных, капустных, сельдерейных. Наибольшее их количество содержится в листовых овощах: петрушке, укропе, сельдерее, наименьшее - в томатах, баклажанах, чесноке, зеленом горошке, винограде, яблоках и др. И между отдельными сортами существуют в этом отношении сильные различия. Так, сорта моркови «шантанэ», «пионер» отличаются низким содержанием нитратов, а «нантская», «лосиноостровская» - высоким. Зимние сорта капусты накапливают нитратов меньше, чем летние.

Наибольшее количество нитратов содержится в сосущих и проводящих органах растений - корнях, стеблях, черешках и жилках листьев. Так, у капусты наружные листья кочана содержат в 2 раза больше нитратов, чем внутренние. А в жилке листа и кочерыжке содержание нитратов в 2–3 раза больше, чем в листовой пластинке (рис. 1). У кабачков, огурцов и т.п. плодов нитраты убывают от плодоножки к верхушке.

В результате употребления продуктов, содержащих повышенное количество нитратов, человек может заболеть метгемоглобинией. При этом заболевании ион NO_3^- взаимодействует с гемоглобином крови, окисляя железо, входящее в гемоглобин, до трехвалентного, а образовавшийся в результате этого метгемоглобин не способен переносить кислород и человек испытывает кислородную недостаточность: задыхается при физических нагрузках. В желудочно-кишечном тракте избыточное количество нитратов под действием микрофлоры кишечника превращается в токсичные нитриты, а далее возможно превращение их в нитрозоамины - сильные канцерогенные яды, вызывающие опухоли. В связи с этим при употреблении в пищу растений - накопителей нитратов важно нитраты разбавлять и употреблять в малых дозах. Содержание нитратов можно

уменьшить вымачиванием, кипячением продуктов (если отвар не используется), удалением тех частей, которые содержат большое количество нитратов.

Допустимые нормы нитратов (по данным ВОЗ) составляют 5 мг (по нитрат-иону) в сутки на 1 кг массы взрослого человека.

Таблица 1

Содержание нитратов в сельскохозяйственной продукции и их допустимые уровни (мг/кг сырой массы по нитрат-иону)

Вид растения	Содержание нитратов	Допустимые уровни	
		для открытого грунта	для закрытого грунта
Арбузы	40-600	60	
Баклажаны	80-270		
Брюква	400-550	400	
Горошек зеленый	20-80		
Дыни	40-500	90	
Капуста белокочанная	600-3000	900	
Капуста кольраби	160-2700	400	
Кабачки	400-700	400	400
Картофель	40-980	250	
Кресс-салат	1300-4900	2000	3000
Лук зеленый	40-1400	600	800
Лук репчатый	60-900	80	
Морковь	160-2200	400	
Огурцы	80-560	150	400
Перец сладкий	40-330	200	400
Петрушка (зелень)	1700-2500	1800	
Редька черная	1500-1800	1300	
Редис	400-2700	1500	
Репа	600-900	700	
Салат	400-2900	2000	3000
Свекла столовая	200-4500	1400	
Томаты	10-180	150	300
Укроп	400-2200	2000	3000
Фасоль	20-900		
Чеснок	40-300		
Шпинат	600-4000	1200	
Щавель	240-400		

II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Определение нитратов в овощах методом ион-селективных электродов

Принцип метода. Содержание нитрат-ионов в овощах и плодах удобно контролировать с помощью нитрат-селективного электрода. Для регулирования ионной силы и извлечения нитрат-ионов из сельскохозяйственных культур используют раствор алюмокалиевых квасцов или сульфата калия.

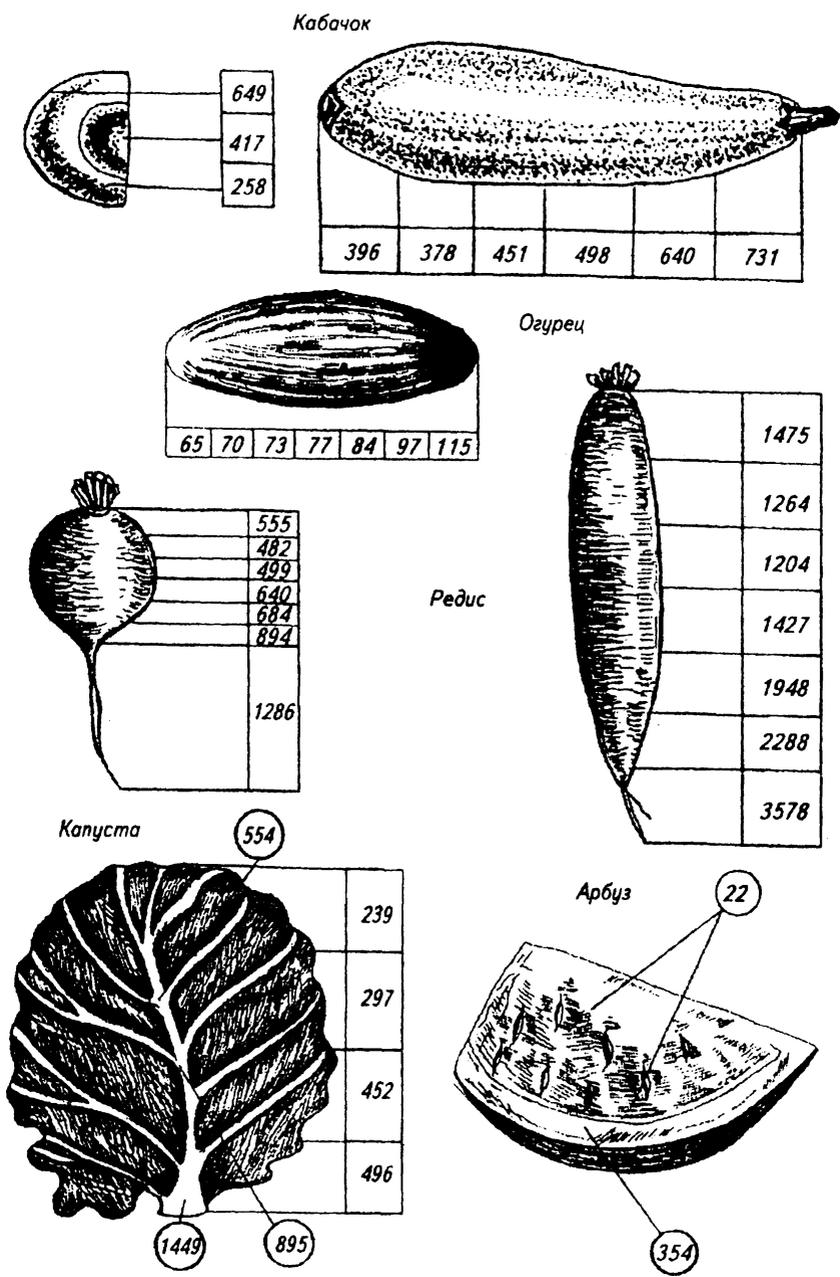


Рис. 1. Распределение нитратов в растениях (мг/кг сырой массы).

Реактивы:

1. Основной стандартный раствор KNO_3 с концентрацией 10^{-1} моль/дм³ нитрат-иона.
2. Раствор алюмокалиевых квасцов, 1% (раствор сульфата калия, 1 М).

Ход определения

Овощи и плоды разделяют на части (зона, примыкающая к плодоножке, кожура, периферийная часть, срединная часть, кочерыжка (у капусты), жилки, лист без жилок), мелко режут ножом и растирают в ступке. Это дает возможность сравнить разные ткани овощей. В случае, если сравнение различных тканей растений не требуется, их можно натереть на мелкой терке.

В стаканчик на 100 мл помещают 10 г свежеразмолотых плодов или овощей, наливают 50 мл 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и размешивают стеклянной палочкой 3–5 мин. Концентрацию нитрат-ионов определяют нитрат-селективным электродом на анализаторе ЭКОТЕСТ-2000И (правила использования анализатора см. в прилож. 1).

Калибровочный график. Калибровку иономера делают по KNO_3 : из основного стандартного раствора с концентрацией нитрат-иона 10^{-1} моль/дм³ готовят серию стандартных растворов с концентрациями нитрат-иона от 10^{-2} до 10^{-5} моль/дм³.

10^{-2} моль/дм³: пипеткой на 5 см³ отмеряют 5 см³ основного стандартного раствора, переносят в колбу на 50 см³ и доводят объем до метки раствором алюмо-калиевых квасцов.

10^{-3} моль/дм³: пипеткой на 5 см³ отмеряют 5 см³ раствора с концентрацией нитрат-иона 10^{-2} моль/дм³, переносят в колбу на 50 см³ и доводят объем до метки раствором алюмо-калиевых квасцов.

10^{-4} моль/дм³: пипеткой на 5 см³ отмеряют 5 см³ раствора с концентрацией нитрат-иона 10^{-3} моль/дм³, переносят в колбу на 50 см³ и доводят объем до метки раствором алюмо-калиевых квасцов.

10^{-5} моль/дм³: пипеткой на 5 см³ отмеряют 5 см³ раствора с концентрацией нитрат-иона 10^{-4} моль/дм³, переносят в колбу на 50 см³ и доводят объем до метки раствором алюмо-калиевых квасцов.

Для построения градуировочного графика растворы с концентрациями нитрат-иона от 10^{-2} до 10^{-5} переливают в стаканы на 50 см³, измеряют температуру растворов, погружают в них ион-селективный электрод и электрод сравнения и измеряют значения равновесных потенциалов.

Измерения проводят в порядке возрастания концентрации. После каждого измерения электроды осушают фильтровальной бумагой.

В память прибора будут записаны результаты градуировки, которые можно использовать для проведения анализа.

III. ЗАДАНИЕ

1. Определить содержание нитрат-ионов в различных тканях растений.
2. Сравнить результаты проведенных анализов с допустимыми значениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учебн. Пособие для студ. высш. учебн. заведений. – М.: Гуманит. изд. Центр ВЛАДОС, 2001. – 288 с.
2. Методические указания по определению нитратов в продукции растениеводства, утвержденные агропромом СССР за № 4228/86 от 24.11.86. – 47 с.
3. Атлас распределения нитратов в растениях / Институт почвоведения и фотосинтеза РАН. – Пушкино, 1989. – 67 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ЭКОТЕСТ-2000И

Ионометрические измерения

Ионометрические измерения включают в себя выбор ионометрического канала, градуировку (калибровку) ионометрического канала (ввод в память анализатора параметров стандартных растворов) и непосредственно ионометрические измерения. Анализатор позволяет вводить от 2 до 5 точек градуировок рХ и э.д.с. по каждому иону.

Выбор ионометрического канала

Включите анализатор, нажав кнопку "ВКЛ". На дисплее появится надпись:

Выбор режима рН-метр-иономер

Выберите ион, по которому будут проводиться градуировка и измерения. Для этого нажмите кнопку "ИОН" и кнопками "←" и "→" выберите необходимый ион из введенных в память прибора, например Cl. На дисплее появится надпись:

Cl Заряд -35.4530 М.М.

При этом в память анализатора будут внесены все необходимые параметры для выбранного иона. Нажав кнопку "ВВОД", Вы снова выйдете в режим "рН-метр-иономер".

Градуировка ионометрического канала

Порядок проведения градуировки приведен на примере иона Cl. После выбора иона и входа в режим работы "рН-метр-иономер" нажмите кнопку "КЛБ". На дисплее появится надпись:

00.000 рХ Cl 0000.0 мВ n1

Нажмите кнопку "N". На дисплее появится надпись:

Число точек 2

Установите количество точек градуировки кнопками "←" и "→" и нажмите кнопку "ВВОД". На дисплее появится окно с обозначением номера точки градуировки в нижней строке:

xx.xxx рХ Cl xxxx.x мВ n1

Опустите электроды и термометр в первый стандартный раствор. Нажмите кнопку "ЧИСЛ". На дисплее появится сообщение:

Введите число

Наберите на клавиатуре число, соответствующее значению рХ стандартного раствора (например 4) и нажмите кнопку "ВВОД". Появится запрос:

Ввод изменения ? Да-ВВОД Нет-ОТМ

Нажмите кнопку "ВВОД". Появится надпись

4,000 рХ Cl xxxx.x мВ n1

Нажмите кнопку "ИЗМ". На дисплее появится надпись:

Вольтметр 0:02 xxxx.x мВ

Начнется измерение э.д.с. и отсчет времени измерения. После того, как значение э.д.с. установится (в течение 1 минуты не более ± 1 мВ), нажмите кнопку "ВВОД". Появится запрос:

Ввод изменения ? Да-ВВОД Нет-ОТМ

Нажмите кнопку "ВВОД". Появится надпись:

4,000 рХ С1 xxxx.x мВ n1

Выньте электроды из первого стандартного раствора, промойте дистиллированной водой, осушите фильтровальной бумагой и опустите во второй стандартный раствор.

Перейдите ко второй точке градуировки. Для этого кнопкой "→" установите на дисплее окно с обозначением n2 в нижней строке.

Градуировка по второму и остальным стандартным растворам проводится так же, как и для первого стандартного раствора

После окончания градуировки нажмите кнопку "ОТМ". На дисплее появится надпись:

Выбор режима рН-метр-иономер

В память прибора будут записаны результаты последней градуировки по выбранному иону, которые можно вызвать из памяти прибора и просмотреть.

Просмотр предыдущих градуировок

Для просмотра предыдущих градуировок нажмите кнопку "ИОН" и кнопками ← и → выберите необходимый ион из введенных в память прибора, например С1. На дисплее появится надпись:

С1 Заряд -35.4530 М.М.

Нажав кнопку "ВВОД", Вы снова войдете в режим "рН-метр-иономер". Нажмите кнопку "КЛБ". На дисплее появится надпись со значениями первой точки градуировки:

4,000 рХ С1 - 234,4 мВ n1

Чтобы вывести значение следующей точки градуировки, нажмите кнопку "→". После окончания просмотра градуировок нажмите кнопку "ОТМ". На дисплее снова появится надпись:

Выбор режима рН-метр-иономер

Проведение измерений

Температура анализируемого раствора при проведении измерений должна соответствовать температуре раствора при градуировке.

Выберите режим работы прибора "рН-метр-иономер". Нажмите кнопку "ИОН" и кнопками "←" и "→" выберите из списка необходимый ион. Например С1. На дисплее появится надпись:

С1 Заряд -35.4530 М.М.

Нажав кнопку "ВВОД", Вы снова выйдете в режим "рН-метр-иономер". Нажмите кнопку "ИЗМ". На дисплее появится надпись:

С1 0:02 xxx,x мВ

Начнется измерение э.д.с. и отсчет времени измерения. Для получения результата измерения в единицах рХ, в ммоль/л или мг/л нажмите, соответственно, кнопки "рХ", "М" или "МГ/Л".

Для выхода из режима измерения нажмите кнопку "ОТМ". Вы снова выйдете в режим "рН-метр-иономер".

Техника безопасности при проведении лабораторных работ

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с электронагревательными приборами, токсичными и едкими веществами, знать меры первой медицинской помощи.

Перед началом занятий в лаборатории студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности и ознакомиться с расположением в помещении средств тушения пожара (огнетушитель, песок, асбестовое или шерстяное одеяло), распределительного электрощита, лабораторной аптечки и средств индивидуальной защиты.

1. Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры: удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, смазать йодной настойкой и забинтовать. Осколки стекла, попавшие в глаза, может удалять только медицинский работник!

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды, во избежание порезов рук, следует собирать щеткой и совком.

2. Работа с электронагревательными приборами. При использовании электронагревательных приборов необходимо соблюдать максимальную осторожность. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагревательных элементов электрической плитки. При ожогах, вызвавших появление красноты и пузырей, необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2–5% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести (разрушение тканей) на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

3. Работа с кислотами и щелочами. Кислоты и щелочи вызывает химические ожоги как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь. При попадании кислоты на кожу необходимо место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность промывания 10–15 минут, затем 2% раствором пищевой соды и смазать вазелином. При ожогах щелочами пораженное место обильно промыть водой, затем слабым раствором 1–2% уксусной или борной кислоты и снова водой.

При попадании химических веществ в глаза наиболее эффективным средством оказания первой помощи является немедленное промывание глаз струей воды в течение 15–20 минут. При попадании реактивов вовнутрь – немедленное промывание желудка. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Учебное издание

Составитель: Головач Анна Петровна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по химическому анализу природных вод и
сельскохозяйственной продукции
по дисциплине «Отраслевая экология» для студентов специальности
70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»

Ответственный за выпуск: Головач А.П..

Редактор: Строкач Т.В.

Компьютерная вёрстка: Боровикова Е.А.

Корректор: Никитчик Е.В.

Подписано к печати 21.12.2004 г. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага писчая. Усл. п.
л. 1,1 . Уч.-изд. л. 1,25. Заказ 1226. Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе
учреждения образования «Брестский государственный технический университет».
224017, г. Брест, ул. Московская, 267.