

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

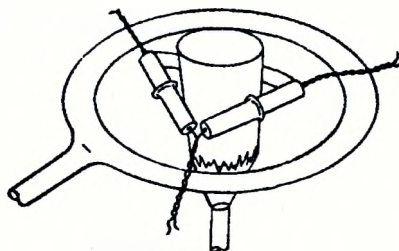
к лабораторным работам по дисциплине
“Технология охраны гидросферы”

для студентов специальности

**70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана
водных ресурсов»**

специализации

**70 04 03 04 «Рациональное использование и охрана
водных ресурсов»**



Брест 2004

УДК 504 (476)

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по дисциплине “Технология охраны гидросферы” для студентов специальности 70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов специализации» 70 04 03 04 «Рациональное использование и охрана водных ресурсов». Они содержат руководство по определению в природных и сточных водах сульфатов, нитратов, силикатов, угольной кислоты, ионов жесткости. По каждому показателю качества воды приводится его характеристика по содержанию в природных водах, методические особенности определения для различных проб, мешающие влияния и способы их устранения, методика приготовления необходимых реактивов. В методических указаниях приводится техника проведения лабораторных работ при осуществлении колориметрических, гравиметрических, ион-селективных анализов.

Составитель: А.П. Головач, доцент

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

2004

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА В ГИДРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Химическая посуда.

Применяемую в количественном гидрохимическом анализе посуду изготовляют из специальных сортов стекла. Оно отличается химической устойчивостью, т. е. почти не взаимодействует с кислотами или щелочами. Чистота химической посуды имеет большое значение для количественного анализа, поэтому перед началом анализа она должна быть тщательно вымыта. Стеклоянную посуду считают чистой, когда на стенках ее нельзя обнаружить загрязнений и вода стекает по ним ровным слоем, не оставляя капель. Посуду сначала моют водопроводной водой, оттирая со стенок механические загрязнения с помощью ершей, затем раствором мыла или соды. Наконец, промывают сосуд водопроводной водой, ополаскивают 1–2 раза небольшими порциями дистиллированной воды и при необходимости просушивают. Вытирать посуду можно только снаружи, но не изнутри, так как при этом она снова загрязняется. Если таким способом не удастся вымыть посуду, то ее моют хромовой смесью, т. е. раствором $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте. Работа с хромовой смесью требует осторожности: она вызывает ожоги кожи и повреждает одежду. Очищенный сосуд заполняют хромовой смесью и дают ему немного постоять. Затем выливают смесь и хорошо промывают сосуд водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой. Фарфоровую посуду моют так же, как и стеклянную. Фарфоровые тигли после очистки хромовой смесью или горячей соляной кислотой тщательно прокаливают.

Химические стаканы (рис. 1, а) с носиком могут иметь вместимость 1000; 800; 600; 500; 400; 300; 150 и 100 мл. Они служат для выполнения реакций осаждения, приготовления растворов, переливания жидкостей.

Конические колбы (рис. 1, б) могут иметь различную вместимость. Для титрования в макроколичественном анализе обычно используют колбы вместимостью 200 мл.

Стеклоянные бюксы (рис. 2) — стаканы с пришлифованной крышкой служат для хранения и взвешивания веществ.

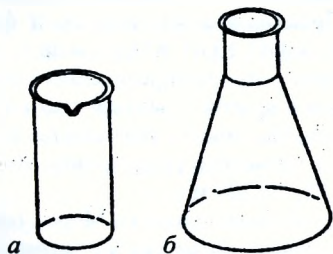


Рис. 1. Стакан (а) и колба (б).

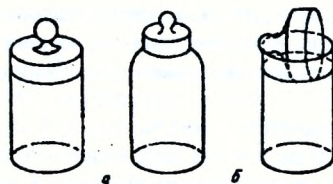


Рис. 2. Бюксы (а) и положение крышки бюкса при сушке (б)

Мерные колбы (рис. 3) — сосуды плоскодонные, круглые, с длинным узким горлом, на которое нанесена круговая метка; служат для приготовления растворов точной концентрации (молярной и эквивалентной). На колбе указана вместимость (в мл) и температура, при которой проведена градуировка. Обычно

мерные колбы калибруют на вливание. Поэтому если из такой колбы, наполненной до метки, вылить жидкость, то ее объем будет несколько меньше указанного меткой, так как часть воды останется на стенках колбы. Колбы бывают различной вместимости: 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл.

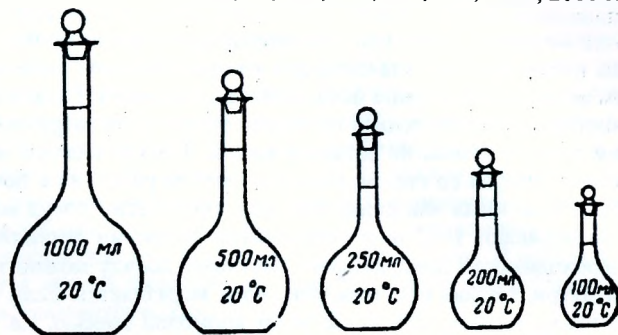


Рис. 3. Мерные колбы

Мерную колбу перед применением тщательно моют. Вещество вносят в колбу через сухую воронку, затем с воронки смывают его дистиллированной водой, наполняя колбу примерно до половины объема. Раствор взбалтывают до полного растворения навески, а затем, добавляя воду малыми порциями, доводят уровень раствора до метки. При добавлении последних капель соблюдают особую осторожность, чтобы не перелить раствор выше метки. 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. Необходимо помнить, что нельзя проводить эту операцию, не доведя объем раствора до метки.

Мерные колбы используют для приготовления растворов точных концентраций по точной навеске и из фиксаналов. Фиксанал — это запаянная стеклянная ампула с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л раствора точной концентрации (0,1 н. или 0,01 н.). Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами (H_2SO_4 , HCl , $NaOH$, KOH , $KMnO_4$ и др.).

Пипетки (рис. 4, а) предназначены для точного отбора определенного объема жидкости и перенесения его из одного сосуда в другой. Градуируется пипетка на выливание определенного объема жидкости. На пипетке указывается ее вместимость (в мл) и температура, при которой проведена градуировка. Вместимость пипеток может быть 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100 мл.

Пипетки бывают двух видов (см. рис. 4, 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 несколько выше уровня метки. Когда уровень жидкости поднимается выше черты, быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки и вынимают пипетку из раствора. За-

тем 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. 4, б). Наполненную пипетку переносят в колбу для титрования, держа почти вертикально; открыв верхнее отверстие, дают раствору стечь (рис. 4, в). Выпустив жидкость из пипетки, последнюю каплю удаляют прикосновением кончика пипетки к стенке стакана или колбы.

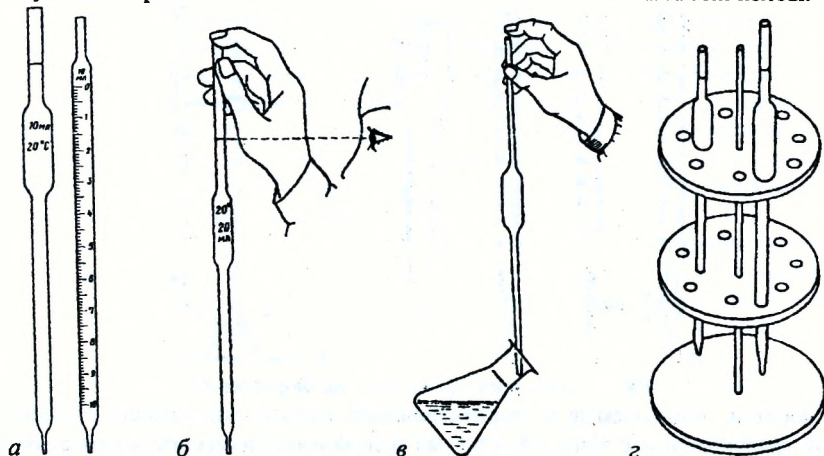


Рис. 4. Пипетки (а), положение пипетки при установке мениска на уровне метки (б), выливание раствора из пипетки (в), штатив для пипеток (z).

Следует помнить, что ни в коем случае нельзя выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровании пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках. Время истечения жидкости из пипетки не должно быть слишком малым. У пипеток вместимостью 25–50 мл диаметр нижнего отверстия таков, что обеспечивает вытекание жидкости не менее чем через 30 секунд. Пипетки хранят в специальном штативе (рис. 4, г) или высоком стеклянном цилиндре, на дно которого кладут фильтровальную бумагу.

Перед употреблением пипетку тщательно моют, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Иначе оставшаяся в пипетке вода разбавит отмериваемый раствор и концентрация его изменится.

Бюретки (рис. 5, 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. Отверстие капилляра такое, что при открытом затворе жидкость из бюретки вытекает не меньше чем за 25–45 секунд при вместимости бюретки 25 мл. 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. Однако они не пригодны для титрования растворами перманганата калия, йода или нитрата серебра, разрушающими резину. В этом случае применяют бюретки со стеклянными кранами. Перед титрованием бюретку моют, добиваясь, чтобы жидкость стекала со стенок равномерно, не оставляя капель. Затем бюретку 2–3 раза ополаскивают раствором титранта. Для работы в учебных лабораториях бюретки укрепляют на лабораторных штативах (рис. 5, б).

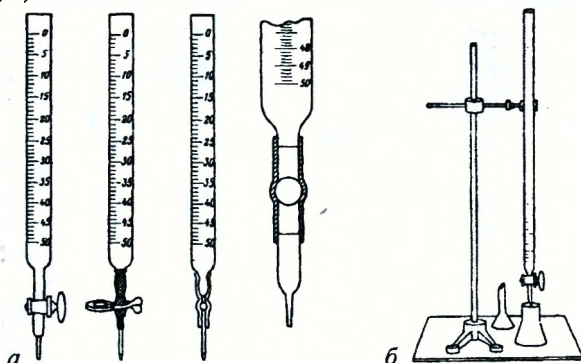


Рис. 5. Бюретки (а), крепление бюретки (б).

Бюретки, применяемые в макротитровании, имеют вместимость 25—50 мл. Они градуированы с точностью 0,1 мл и позволяют измерять объем с точностью до сотых долей миллилитра. Объем растворов отсчитывают по нижней границе мениска для бесцветных растворов (рис 6, а), по верхней — для окрашенных (рис. 6, б).

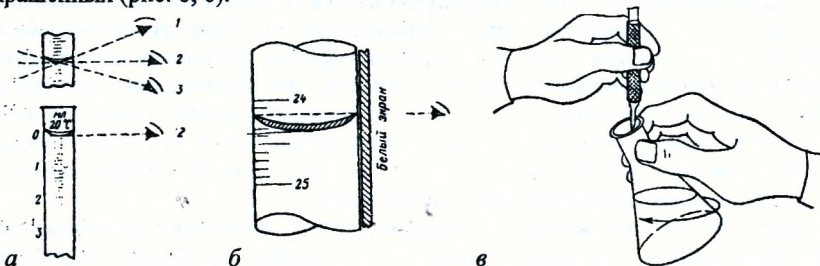


Рис. 6. Отсчет на бюретке прозрачных растворов при разных положениях глаза (2 — правильное положение) (а), положение глаза при отсчете на бюретке для цветных и окрашенных растворов (б), положение рук при титровании (в).

Бюретку наполняют раствором с помощью воронки, открывают кран или зажим, чтобы заполнить раствором часть бюретки, расположенную ниже крана или зажима до нижнего конца капилляра. Это необходимо сделать, чтобы там не оставалось пузырьков воздуха. Если они останутся, то при титровании израсходованный объем жидкости измерят неправильно. В бюретке с краном пузырек воздуха удаляют быстрым спусканием жидкости (край открыт полностью) или опускают конец бюретки в стакан с тем же раствором и через верхний край засасывают немного раствора при помощи резиновой груши. При

этом пузырек воздуха всплывет. В бюретках с оттянутым нижним концом пузырьки воздуха можно удалить, загнув резиновую трубку с капилляром так, чтобы конец капилляра был направлен вверх и в сторону от работающего и его соседей. Затем осторожно открывают зажим и вытесняют раствором весь воздух. Зажим закрывают, когда из кончика капилляра начнет вытекать раствор.

Бюретку следует заполнять 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. Выполнение отсчета затрудняется тем, что жидкость в бюретке имеет вогнутый мениск. Поэтому при отсчете глаз должен быть точно на уровне жидкости (рис. 6, б), иначе отсчет будет сделан неправильно. Для лучшей видимости мениска за бюреткой помещают специальный экран — лист белой бумаги.

Титрование осуществляют, медленно приливая раствор из бюретки в коническую колбу при постоянном перемешивании раствора (рис. 6, в).

Мерные цилиндры и мензурки непригодны для точного измерения объемов, поэтому их используют для приблизительного отмеривания вспомогательных растворов реактивов, объемы которых не учитываются при вычислениях. Например, если для пипеток ошибка в измерении объема не превышает 0,02–0,03 мл, то для мерных цилиндров она достигает 0,2–0,3 мл.

Часовыми стеклами накрывают стаканы, фарфоровые чашки и другую посуду для защиты от пыли или случайных механических загрязнений.

Стекланные палочки обычно имеют диаметр 4–6 мм. С их помощью перемешивают растворы при осаждении. Концы палочек оплавливают и на один из них надевают резиновый наконечник длиной около 10 мм для очистки стенок стакана от следов осадка.

Стекланные воронки с углом около 60° служат для фильтрования растворов через бумажные фильтры. Для фильтрования используют беззольные фильтры. В процессе изготовления их обрабатывают кислотами (HCl, HF) с целью удаления большей части минеральных веществ. Масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, настолько мала, что ею пренебрегают. Обычно массу золы от фильтра того или иного размера указывают на обложке пачки. Фильтры различаются по диаметру (6, 7, 9 и 11 см).

Выпускаемые промышленностью фильтры в зависимости от плотности бумаги маркируются в пачках лентой определенного цвета. Черная (или красная) лента — наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые фильтры; их используют для отделения студенистых аморфных осадков ряда гидроксидов. Белая лента — фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства осадков. Синяя лента — фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленнофильтрующие; применяют их, например, для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария $BaSO_4$ и оксалата кальция CaC_2O_4 .

Для фильтрования подбирают стеклянную воронку с углом 60° и такого размера, чтобы фильтр не доходил до верхнего края на 5–10 мм. Круглый фильтр сначала перегибают по диаметру пополам, затем еще раз складывают вдвое (рис. 7, А). Затем фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой. Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр силь-

но замедляет фильтрование. Затем приступают к декантации, т. е. к осторожному сливанию отстоявшейся жидкости с осадка. Это необходимо, чтобы поры фильтра возможно дольше не забивались твердыми частицами и фильтрование происходило быстрее. Жидкость сливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно (рис. 7, В); нижний конец ее должен находиться примерно на середине боковой поверхности фильтра, но не касаться его. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самых краев; уровень ее должен быть ниже края бумаги на 3—5 мм. Наполнив фильтр, палочку возвращают в стакан, стараясь не взмутить осадка. Чтобы исключить потерю частиц осадка, находящихся на самой палочке, следует держать ее только в стакане или над фильтром (при декантации).

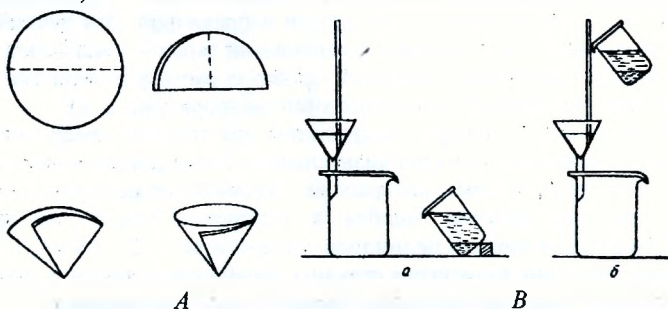


Рис. 7. Складывание фильтра (А), декантация (В): а — положение перед началом сливания раствора; б — положение во время сливания раствора

После того как почти весь раствор будет слит, в стакан наливают некоторый объем промывной жидкости из промывалки, взмучивают осадок, дают осадку осесть и вновь сливают жидкость на фильтр. Эту операцию повторяют 2—3 раза, после чего осадок количественно (т.е. полностью без потерь) переносят на фильтр. Для этого осадок размешивают в небольшом объеме промывной жидкости и осторожно сливают по палочке на фильтр. Выполняя эту операцию, нельзя терять ни одной капли жидкости. Стенки стакана многократно обмывают небольшими порциями промывной жидкости из промывалки и каждый раз сливают ее на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, сначала тщательно оттирают резиновым наконечником палочки, смывают на фильтр, затем следы осадка снимают кусочком беззольного фильтра, который помещают в ту же воронку. Стеклянную палочку также обтирают кусочком фильтра и помещают его в воронку с осадком.

После того как весь осадок переведен на фильтр, его промывают несколько раз на фильтре небольшими порциями промывной жидкости. Обычно используют горячую промывную жидкость, так как с повышением температуры увеличивается скорость фильтрации вследствие уменьшения коэффициента вязкости, уменьшается адсорбция примесей и возможность образования коллоидных растворов. Осадки, растворимость которых сильно возрастает с повышением температуры, необходимо промывать не горячей, а холодной промывной жидкостью.

После промывания осадка проверяют полноту удаления примесей. Для этого

отбирают из стакана в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом.

Фарфоровые тигли (рис. 8, а) применяют для прокаливания осадка. Тигли нагревают в пламени горелки или в муфельной печи. Переносят их из печи в эксикатор (или наоборот) тигельными щипцами (рис. 8, б).

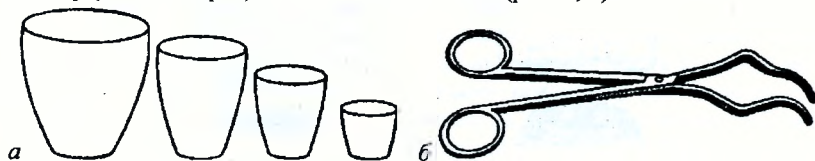


Рис. 8. Фарфоровые тигли (а) и тигельные щипцы (б).

Высушивание и прокаливание осадков. После промывания на фильтре воронки с осадком помещают на 20–30 мин в сушильный шкаф при температуре около 90–105°C, затем прокаливают фильтр с осадком в фарфоровых или платиновых тиглях, предварительно доведенных до постоянной массы, т.е. прокаленных в муфельной печи при той же температуре, при которой предполагается прокаливать осадок. Тигель берут тигельными щипцами за край и помещают в муфельную печь. После 25–30 мин прокаливания его переносят в эксикатор. Последний закрывают крышкой не сразу, а спустя 30 с, иначе при охлаждении в эксикаторе создается разрежение, и крышку будет трудно открыть. Затем эксикатор оставляют на 15–20 мин около весов, чтобы тигель принял температуру весов и взвешивание было правильным.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15–20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Масса тигля считается постоянной, если результаты нескольких последовательных взвешиваний различаются не более чем на $\pm 0,0002$ г.

Если бумажный фильтр предстоит озолить в фарфоровом тигле, то его с осадком складывают или осторожно заворачивают края (рис. 9), помещают в тигель и осторожно обугливают бумагу на газовой горелке. Чистый и сухой тигель помещают в фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива, и нагревают его в пламени горелки так, чтобы синий конус пламени был на несколько миллиметров ниже дна тигля. Если бумага загорится, необходимо немедленно плотно закрыть тигель крышкой или воронкой. Затем осадок прокаливают в муфельной печи при определенной температуре до постоянной массы. Техника прокаливания такая же, как для пустого тигля.

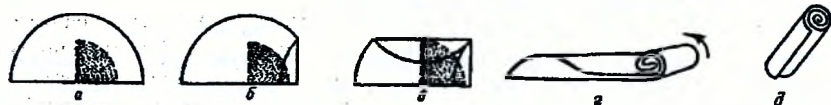


Рис. 9. Свертывание фильтра с осадком после подсушивания в сушильном шкафу: а, б, в, г — сгибания краев фильтра и свертывание; д — свернутый фильтр с осадком

Эксикатор (рис. 10, а) — стеклянный сосуд особой формы с пришлифованной крышкой. Притертые части его должны быть смазаны вазелином. Внутри эксикатора находится фарфоровый вкладыш с отверстиями для тиглей. Нижнюю

часть эксикатора заполняют водопоглощающим веществом, обычно свежепрокаленным хлоридом кальция.

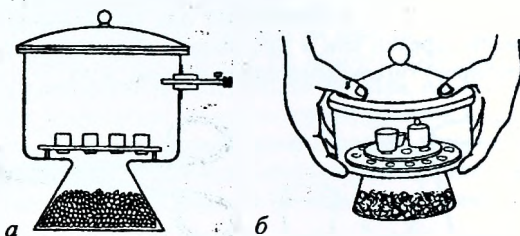


Рис. 10. Эксикатор (а), переноска эксикатора (б).

Эксикатор предназначен для охлаждения бюксов и тиглей. Чтобы открыть эксикатор, не следует стремиться поднимать крышку. Придерживая эксикатор левой рукой, сначала сдвигают крышку в сторону горизонтальным движением правой руки. После этого она легко снимается. При переносе эксикатора крышку его плотно прижимают большими пальцами (рис. 10, б).

Лабораторное оборудование.

Сушильные электрические шкафы используют для подсушивания фильтров с осадком, сушки бюксов и различных материалов. В нижней части электрического сушильного шкафа помещено несколько нагревательных спиралей, закрытых сверху металлическим листом с отверстиями. Шкаф снабжен автоматическим регулятором температуры. Внутри шкафа расположены полки с отверстиями, в которые помещают сосуды с высушиваемым веществом.

Муфельные печи, питаемые от сети переменного тока, служат для прокаливания осадков и сплавления веществ. Температуры 800–1000 °С достигаются при использовании нихромовой спирали, температуры 1100–1200 °С — при использовании спиралей из некоторых специальных сплавов, в печах с силиковыми стержнями достигается температура 1350–1400 °С. Температура в муфельной печи автоматически регулируется. Исследуемое вещество помещают в муфельную печь для прокаливания в фарфоровом или платиновом тигле.

В качестве электрических нагревательных приборов используют различного рода бани. На песочной бане проводят разложение и удаление аммонийных солей, выпаривание жидкостей с высокой температурой кипения. Иногда для нагревания и выпаривания жидкостей применяют воздушные бани. Однако чаще всего эти операции проводят на водяных банях.

Аналитические весы. Для измерения массы вещества используют аналитические весы с допустимой предельной нагрузкой, точностью, чувствительностью, конструктивными особенностями. Применяемые в макроколичественном анализе аналитические весы позволяют взвешивать вещества массой не более 200 г с точностью до 0,0002 г (0,2 мг). Широкое распространение получили демпферные весы, предназначенные для точных и быстрых взвешиваний в научно-исследовательских и заводских лабораториях. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами и специальным устройством для механического накладывания и снятия мелких разновесок (от 10 до 990 мг) без открывания дверцы.

Демпфер — воздушный успокоитель, представляет собой два легких полых металлических цилиндра, подвешенных к чашкам или дужкам весов. В эти цилиндры свободно входят два других, неподвижно укрепленных на колонке или на основании весов цилиндра. При колебании стрелки весов верхний цилиндр наклоняющегося плеча коромысла сжимает находящийся в нижнем цилиндре воздух, который стремится выйти через узкую щель между цилиндрами. В результате колебания коромысла тормозятся, чашки весов быстро приходят в состояние покоя.

Разновески достоинством от 10 до 990 мг навешивают посредством рычагов. Опускание и подъем разновесок осуществляют поворотом двух вращающихся дисков (внешнего и внутреннего), укрепленных на правой стороне футляра весов. На дисках нанесена шкала, указывающая массу помещенных на планку весов разновесок. При повороте внешнего диска против стрелки-указателя устанавливаются цифры, показывающие массу разновесок достоинством от 100 до 900 мг; при повороте внутреннего диска — от 10 до 90 мг. Например, если против стрелки-указателя на внешнем диске установлена цифра 6 (600 мг), а на внутреннем 80, то это значит, что на планку весов помещено $600 + 80 = 680$ мг (рис. 11, а).

Весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном (вейтографом), на который проецируется микрошкала, укрепленная на конце стрелки. Миллиграммы (масса меньше 10 мг) и десятые доли миллиграмма на демпферных весах отсчитывают по освещенной микрошкале. При взвешивании освещенные микрошкалы включаются автоматически от сети через трансформатор.

Массу анализируемого вещества сравнивают с эталонами для измерения массы, называемыми гирями или разновесками.

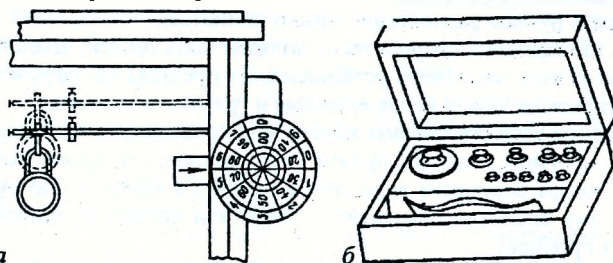


Рис. 11. Приспособление для автоматического подвешивания гирек (а), ящик с разновесками (б).

Набор гирь, необходимых для взвешивания на аналитических весах, называют аналитическим разновесом (рис. 11, б). Аналитический разновес имеет в наборе следующие гири: 100; 50; 20; 10; 10; 5; 2; 1; 1 г. Разновески можно брать только пинцетом.

Взвешивание начинают с установления нулевой точки весов. Для этого открывают арретир и дают стрелке весов прийти в состояние покоя. Если стрелка остановилась не на нуле «0» (на вейтографе), то поворотом винта, расположенным на вейтографе, влево или вправо подводят «0» к стрелке. Вещество предварительно взвешивают на технических весах с точностью до 10^{-2} г, а потом на аналитических. Вещество помещают на левую чашку весов через боковую дверь весов, а на правую при помощи пинцета ставят разновески до 1 г и путем поворота дисков автоматического подвешивания гирек нагружают деся-

тые и сотые доли грамма. При этом весы должны быть арретированы. Закрывают обе боковые дверцы, осторожно опускают арретир и смотрят на положение стрелки-шкалы на экране (вейтограф). Если шкала уходит влево и на экране проецируется цифра больше «+10», т.е. весы недогружены, то весы нагружают при закрытом арретире поворотом дисков (внутреннего и внешнего). Если шкала уходит вправо и на экране проецируются цифры со знаком минус «-», то весы перегружены, необходимо снять нагрузку либо с правой чашки весов, либо поворотом дисков в сторону уменьшения нагрузки. Если шкала останавливается у вертикальной черты (риски) перед любым значением от «0» до «+10», то этот результат нужно записать. Например, если на правой чашке весов стоят разновески массой 15 г, на большом и малом дисках «...040», а на вейтографе — «+08», то масса взвешиваемого вещества запишется 15,0408 г.

Нагружать весы и снимать нагрузку с них необходимо только тогда, когда весы арретированы! Открывать и закрывать арретир следует плавным вращением.

При взвешивании необходимо строго соблюдать следующие правила:

1. Проверить наличие всех разновесок и пинцета.
2. Исследователю следует сидеть строго против весов. Установить нулевую точку весов.
3. Взвешиваемый предмет необходимо помещать на левую чашку весов, разновески — на правую. Грузы стараться класть посередине чашки.
4. Нагружать и разгружать весы следует, только предварительно арретировав их. Диск арретира следует поворачивать медленно и плавно.
5. Нельзя сдвигать весы с места.
6. Нельзя брать руками разновески, только пинцетом.
7. Во время взвешивания дверцы весов должны быть плотно закрыты.
8. Нельзя нагружать весы сверх установленной предельной нагрузки.
9. Нельзя ставить на чашки весов влажные и грязные предметы.
10. Взвешиваемое вещество нельзя класть непосредственно на чашку весов или взвешивать на бумаге, так как бумага гигроскопична и, кроме того, с нее не удастся без потерь перенести вещество в посуду, в которой оно будет растворяться. Поэтому вещество помещают в бюкс или чашку, на часовое стекло, в тигель или в пробирку.
11. Летучие и гигроскопичные вещества, жидкости необходимо взвешивать в герметически закрытых сосудах (бюксах).
12. Нельзя взвешивать слишком горячие и слишком холодные предметы. Взвешиваемый предмет должен принять температуру весов, для чего его выдерживают 20 — 25 мин в эксикаторе.
13. При взвешивании следует пользоваться только боковыми дверцами шкафа весов. Передняя дверца должна быть закрыта.
14. При повторных взвешиваниях следует пользоваться одними и теми же весами и разновесами.
15. Нельзя облакачиваться на стол или кронштейн, на которых установлены весы, чтобы не сместить их.
16. Помещать тигель в эксикатор и переносить его из эксикатора в электрический сушильный шкаф или в муфельную печь можно только специальными тигельными щипцами.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОД

1. СУЛЬФАТЫ

Естественное содержание сульфатов в поверхностных и грунтовых водах обусловлено выветриванием пород и биохимическими процессами в водоносных слоях и колеблется от нескольких десятков до тысяч мг/л. Сульфаты определяют в известной мере некарбонатную жесткость воды. Содержание сульфатов в водоемах может быть повышенным вследствие сброса в них сточных вод с неорганическими и органическими соединениями серы.

Концентрация сульфатов в воде водоемов — источников водоснабжения допускается до 500 мг/л, лимитирующий показатель вредности — органолептический.

1.1. Турбидиметрическое определение

Принцип метода. Метод основан на определении сульфат-ионов в виде сульфата бария в кислой среде с помощью гликолевого реагента. Гликоль (этиленгликоль) при осаждении сульфата бария играет стабилизирующую роль и делает возможным турбидиметрическое или нефелометрическое определение сульфатов.

Мешающие влияния — взвешенные и коллоидные частицы. Устраняются фильтрованием или центрифугированием.

Предел обнаружения сульфатов 1 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций сульфатов без разбавления пробы 1 — 20 мг/л.

Реактивы:

1. *Гликолевый реагент.* Смешивают один объем 5% водного раствора хлорида бария с тремя объемами гликоля (этиленгликоля) и тремя объемами 96% этанола. Величину pH регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5 — 2,8 и оставляют раствор на 2 сут. Раствор устойчив в течение 3 — 6 мес.

2. *Хлорид бария, 5% раствор.* В дистиллированной воде растворяют 5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, доводят объем до 100 мл и фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента».

3. *Соляная кислота, раствор 1:1.*

4. Стандартные растворы сульфата калия:

а) основной раствор. В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 0,9071 г безводного K_2SO_4 и доводят объем до метки. В 1 мл содержится 0,5 мг сульфатов;

б) рабочий раствор получают разбавлением основного в 10 раз. В 1 мл содержится 0,05 мг сульфатов.

Ход определения

К 5 мл исследуемой воды или соответствующим образом разбавленной или сконцентрированной пробы (оптимальная концентрация 2—25 мг/л сульфатов) прибавляют 1—2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 мл гликолевого реагента, тщательно перемешивают. После 30 мин экспозиции фотометрируют в кюветках с толщиной оптического слоя 2 см при светофильтре фотозлектроколориметра с длиной волны 364 нм. Концентрацию сульфатов (мг/л) находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0—1—2—4—6—8 мл рабочего стандартного раствора (в 1 мл 0,05 мг сульфат-иона) и 1—1,2—1,4—1,6—1,8—2 мл основного стандартного раствора (в 1 мл 0,5 мг сульфат-иона), что соответствует 0—1—2—4—6—8—10—12—14—

16—18—20 мг/л сульфатов, и доводят объем до метки дистиллированной водой. Из каждого раствора отбирают по 5 мл в колориметрические пробирки на 10 мл, прибавляют 1–2 капли соляной кислоты (1 : 1) и 5 мл гликолевого реагента, тщательно перемешивают и после 30 минутной экспозиции фотометрируют, как пробу. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность — концентрация сульфатов (мг/л).

1.2. Гравиметрический метод

Принцип метода. Метод основан на осаждении сульфат-ионов в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сернокислого бария. Осадок отмывается и взвешивается. Определение осложняется тем, что на чистоту осадка BaSO_4 и размер его частиц влияют условия осаждения, например способ добавления BaCl_2 , его избыток, количество взятой кислоты и т. п. Поэтому определение важно проводить в строго установленных условиях.

Реактивы:

1. *Хлорид бария*, 5%-ный раствор. Растворяют 6 г химически чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды.

2. *Соляная кислота* (1 : 1).

Ход определения

100–150 мл пробы подкисляют раствором соляной кислоты (3 мл на 100 мл исследуемой воды) и упаривают в стакане до 50 мл. Смеси дают отстояться в течение 3 ч, а затем фильтруют через плотный бумажный фильтр, на котором задерживаются выпавшие хлопья гуматов и геля кремнекислоты. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Смесь фильтрата и промывных вод упаривают до 50 мл, и в кипящий раствор приливают по каплям раствор хлорида бария (предварительно нагретый до температуры 70–80°C).

Хлорид бария прекращают добавлять лишь тогда, когда произойдет полное осаждение сульфатов (в отстоянном растворе не должна образовываться муть при добавлении одной-двух капель 5%-ного раствора хлорида бария). При этом в растворе должен быть некоторый избыток хлорида бария (при добавлении к капле отстоянного раствора капли 0,1 н. раствора серной кислоты должна появляться муть). Раствор оставляют на 3 ч на кипящей водяной бане, а затем отстаивают на протяжении 8–12 ч при комнатной температуре. После этого осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион (к пробе фильтрата в пробирке прибавляют несколько капель нитрата серебра). Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный взвешенный тигель, просушивают, обугливают, не допуская воспламенения, затем прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 800°C до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают, вновь прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

Концентрацию сульфатов X (мг/л) в исследуемой воде вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(A - B) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V}$$

где A и B — масса тигля с осадком и пустого тигля, мг; 0,4115 — коэффициент для пересчета сульфата бария на сульфат-ион; V — объем исследуемой воды, мл.

2. НИТРАТЫ

Нитраты встречаются почти во всех видах вод. В артезианских водах содержание нитратов достигает десятых долей мг/л, а в поверхностных водах—до тысячных долей мг/л. Большое количество нитратов указывает иногда на загрязнение в прошлом фекальными водами. Определение нитратов в грунтовых водах служит оценкой характера процессов минерализации при фильтровании воды через почвенные слои. При исследовании поверхностных вод по содержанию нитратов можно судить о протекающих процессах самоочистки, а при биологической очистке сточных вод — о процессе нитрификации.

Содержание в питьевой воде более 50 мг/л нитратов приводит к нарушению окислительной функции крови (метгемоглобинии), поэтому содержание нитратов в питьевой воде не должно превышать 45 мг/л. Лимитирующий показатель вредности — санитарно-токсикологический.

2.1. Колориметрическое определение с салицилатом натрия

Принцип метода. Определение основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в среде серной кислоты, сопровождающейся образованием окрашенной в желтый цвет соли нитросалициловой кислоты. Без разбавления можно определять от 0,1 до 20 мг NO_3^- в 1 л воды.

Мешающие влияния. Определению мешают хлориды. Концентрация их в пробе не должна превышать 10 мг/л. Уменьшить их концентрацию можно соответствующим разбавлением. Мешающее влияние хлоридов можно также устранить добавлением сульфата серебра. Однако при анализе некоторых вод избыток ионов серебра вызывает окрашивание раствора или образование мути. Для подщелачивания пробы применяют гидроксид калия или аммиак.

Если для осаждения хлоридов был применен сульфат серебра, то подщелачивать раствор гидроксидом калия нельзя, так как этот реактив вызывает коричневое окрашивание; вместо него следует применять раствор аммиака.

Удаление хлоридов осуществляют следующим образом. Определяют в пробе содержание хлоридов и к 100 мл пробы прибавляют эквивалентное количество раствора сульфата серебра (4,40 г Ag_2SO_4 ч.д.а., свободного от нитритов, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л; 1 мл раствора соответствует 1 мг Cl^-). Осадок хлорида серебра отфильтровывают или отделяют центрифугированием после предварительного нагревания смеси. Целесообразно оставить смесь на ночь в темноте.

Если сухой остаток после прибавления серной кислоты окрасится растворенными органическими веществами, то этот метод неприменим.

Железо в количестве, превышающем 5 мг/л, мешает определению. Мешающее влияние большой концентрации железа или других катионов можно устранить фильтрованием через катионит.

Нитриты оказывают влияние при содержании их, превышающем 1—2 мг/л. Содержание 20 мг NO_2^- в 1 л повышает найденный результат при определении нитратов на 1 мг/л. Нитрит-ионы в количестве более 2 мг/л следует удалять выпариванием досуха на водяной бане 20 мл пробы с добавлением 0,05 г сульфата аммония.

Реактивы:

1. Салицилат натрия, 0,5%-ный водный раствор (всегда свежеприготовленный).
2. Серная кислота ч.д.а., концентрированная, свободная от нитратов.
3. Гидроксид натрия, приблизительно 10 н. раствор. Растворяют 400 г NaOH ч.д.а. в дистиллированной воде и после охлаждения доводят до 1 л.
4. Стандартные растворы нитрата калия:
 - а) основной раствор. Растворяют 0,1631 г KNO_3 ч.д.а., высушенного при $105^\circ C$, в 1 л дистиллированной воды; 1 мл раствора содержит 0,100 мг NO_3^- ;
 - б) рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл; применяют свежеприготовленный раствор, 1 мл раствора содержит 0,010 мг NO_3^- .

Ход определения

К 10 мл пробы прибавляют 1 мл раствора салицилата натрия и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 мл серной кислоты и оставляют на 10 мин. Содержимое чашки разбавляют дистиллированной водой, переносят количественно в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 7 мл 10 н. раствора гидроксида натрия, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. После охлаждения до комнатной температуры вновь доводят объем до метки и окрашенный раствор колориметрируют. В течение 10 минут после прибавления раствора гидроксида натрия окраска не изменяется. Из найденных значений оптической плотности вычитают оптическую плотность холостой пробы (приготовленной тем же способом с дистиллированной водой) и по калибровочному графику находят содержание нитрат-ионов.

Калибровочный график. В фарфоровые чашки вносят 0—0,2—0,5—1—5—10—15—20 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию нитратов 0—0,002—0,005—0,01—0,05—0,1—0,15—0,2 мг, добавляют по 1 мл 0,5% салицилата натрия и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывается так же, как при анализе исследуемой воды. Фотометрируют и строят калибровочный график в координатах «оптическая плотность — содержание нитратов» (мг).

Содержание нитрат-ионов X (мг/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \cdot 1000}{V},$$

где c — концентрация нитрат-ионов, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

3. КАРБОНАТЫ И ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Углекислота присутствует во всех природных водах от нескольких мг/л (поверхностные воды) до сотен мг/л (подземные воды). В зависимости от pH воды углекислота содержится в ней в виде свободной формы углекислоты, представляющей собой растворенный в воде газ CO_2 , гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Соотношение различных форм CO_2 в воде находится в зависимости от pH (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость содержания отдельных форм CO_2 от pH (при 25° С)

Форма	Содержание отдельных форм CO_2 , %									
	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	—	—	—
Свободная	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	—	—	—
Гидрокарбонатная	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3	—
Карбонатная	—	—	—	—	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7	—
pH	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11	—

Для практических целей можно считать, что pH 4,5 является пределом для существования гидрокарбонатов, а значение pH 8,3 — границей существования свободной и карбонатной форм CO_2 .

Обычно встречающиеся виды природных вод, кроме небольшого количества свободной формы CO_2 атмосферного происхождения, содержат в основном только бикарбонат-ионы, находящиеся в равновесии с эквивалентным количеством ионов кальция и магния. Содержание свободной CO_2 значительно колеблется под влиянием среды. Оно убывает вследствие интенсивно протекающего фотосинтеза и возрастает за счет биохимического разложения органических веществ, а избыточные количества исчезают при соприкосновении воды с атмосферой. В глубинных и минеральных водах концентрации свободной и гидрокарбонатной форм CO_2 достигают исключительно высоких значений, причем в этих водах встречаются также и углекислые соли щелочных металлов. В загрязненных сточных водах равновесие форм CO_2 обычно не соблюдается. В некоторых видах этих вод карбонаты, гидрокарбонаты и свободная CO_2 присутствуют в значительных количествах как загрязняющие вещества.

Определение диоксида углерода связано со многими трудностями, поэтому для определения отдельных форм CO_2 часто используется расчет, производимый на основании результатов определения кислотности и щелочности. Достоверность такого расчета, однако, ограничена. Когда приходится исследовать чистые воды, не содержащие, помимо различных форм CO_2 , буферных веществ, свободных кислот и т. п., метод расчета надежен. В сомнительных случаях не рекомендуется использовать расчетный метод вычисления отдельных форм CO_2 . Если надо определить большие концентрации гидрокарбонатов и карбонатов, встречающихся в некоторых видах вод, можно пользоваться приближенным методом осаждения всех форм CO_2 хлоридом кальция.

3.1. Ориентировочное определение общего содержания всех форм оксида углерода (II)

Принцип метода. Раствор соли кальция осаждает в щелочной среде все формы двуоксида углерода в виде карбоната кальция CaCO_3 , который выделяют и определяют обратным титрованием после растворения в титрованном растворе кислоты.

Метод предназначен для определения концентраций, превышающих 100 мг общей CO_2 на 1 л воды.

Мешающие влияния очень многочисленны, так как, помимо CO_2 , осаждается

и совместно с ней титруется много других веществ. Эти мешающие влияния обычно не принимают во внимание, поэтому результаты должны считаться ориентировочными.

Реактивы:

1. *Хлорид кальция*, щелочной раствор для осаждения. Растворяют 400 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. или 200 г безводного CaCl_2 ч.д.а. в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, прибавляют 100 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а. и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

2. *Соляная кислота*, 1 н. раствор. Разбавляют 85 мл концентрированной соляной кислоты ч.д.а. до 1 л дистиллированной водой. Титр или поправку устанавливают по 1 н. раствору гидроксида натрия.

3. *Гидроксид натрия*, 1 н. раствор. Растворяют 400 г NaOH ч.д.а. в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Титр или поправку устанавливают по 1 н. основному раствору щавелевой кислоты следующим способом. Отмеривают 10,0 мл 1 н. титрованного раствора NaOH в белую фарфоровую чашку. Добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют при перемешивании палочкой до обесцвечивания индикатора точно 1 н. раствором щавелевой кислоты. Содержимое фарфоровой чашки затем выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в небольшом количестве горячей свежeproкипяченной дистиллированной воды. Если раствор приобретает розовый цвет, то его дотитровывают раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания. Содержимое чашки вновь выпаривают досуха и весь ход определения повторяют несколько раз до тех пор, пока раствор сухого остатка не станет бесцветным. Титр вычисляют по общему количеству израсходованного раствора щавелевой кислоты.

4. *Щавелевая кислота*, 1 н. раствор. Растворяют в горячей свежeproкипяченной дистиллированной воде 6,3034 г щавелевой кислоты ч.д.а., выдержанной в эксикаторе над хлористым кальцием, и доводят объем до 100 мл при 20°C.

5. *Метиловый оранжевый*, 0,05%-ный раствор. Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 мл горячей дистиллированной воды и после охлаждения фильтруют.

Ход определения

В широкогорлую коническую колбу емкостью 750–1000 мл отмеривают пипеткой 10–100 мл пробы, разбавляют ее до объема около 400 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой и прибавляют 10 мл раствора хлорида кальция. Колбу закрывают пробкой с бунзеновским клапаном и подогревают смесь приблизительно 2 ч на водяной бане. Содержимое колбы фильтруют через стеклянный фильтр под вакуумом или через бумажный фильтр средней плотности (белая лента). Осадок на фильтре промывают прокипяченной горячей дистиллированной водой до исчезновения в фильтрате щелочной реакции. Стеклянный или бумажный фильтр с промытым осадком снова помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, прибавляют 50 мл 1 н. раствора соляной кислоты и 2 капли метилового оранжевого. Смесь перемешивают и титруют 1 н. раствором гидроксида натрия до желтой окраски индикатора.

Содержание общей углекислоты X (мг/л) определяют по формуле:

$$X = \frac{(a \cdot k_1 - b \cdot k_2) \cdot 22 \cdot 100}{V}$$

где a — объем прибавленного 1 н. раствора HCl, мл; k_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора HCl к точно 1 н.; b — израсходованное количество 1 н. раствора NaOH, мл; k_2 — поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора NaOH к точно 1 н.; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 22 — эквивалент CO_2 .

4. СИЛИКАТЫ

Кремний встречается в водах в виде оксидов, в той или иной степени гидратированных, в виде алюмосиликатов, а также в ионизированной форме в виде ортосиликат-ионов. Преобладание ионизированной или неионизированной формы определяется величиной pH.

Содержание растворенных силикатов в подземных и поверхностных водах зависит от геологических условий и от присутствия некоторых организмов. Количество нерастворенных силикатов в поверхностных водах обусловлено атмосферными осадками, смывами и спуском сточных вод.

Предельно допустимая концентрация кремния в воде водоемов 10 мг/л, лимитирующий показатель вредности санитарно-токсикологический.

Все растворенные силикаты можно определить колориметрически, реакцией с молибдатом после гидролиза в щелочной среде, или весовым методом после превращения кремневой кислоты в нерастворимую форму. Колориметрическим методом пользуются при анализе прозрачных и слегка мутных проб; весовой метод применяется при анализе сточных вод, особенно в тех случаях, когда надо определить раздельно растворенную и нерастворенную кремневую кислоту.

Пробы не консервируют; отбор производится в полиэтиленовые бутылки или в бутылки из химически устойчивого стекла.

Результаты определения выражают в миллиграммах диоксида кремния (SiO_2) на 1 л воды.

4.1. Определение с молибдатом аммония

Принцип метода. Метод основан на способности соединений кремния образовывать с молибдатами в кислой среде гетерополиоксидную — комплексное соединение желтого цвета или восстановленный кремнемолибденовый комплекс синего цвета. Интенсивность желтой или синей окраски пропорциональна содержанию кремния.

Методы определения кремния по синему комплексу на порядок чувствительнее, чем по желтому, а результаты в меньшей степени зависят от цветности воды. В то же время, процесс восстановления зависит от природы восстановителя, pH среды, температуры, концентрации раствора, восстановления части атомов молибдена (VI) в составе синего комплекса до молибдена (V) и других факторов, снижающих точность метода.

Предел обнаружения кремнемолибденовой кислоты по желтому комплексу — 0,2 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы — 0,2 — 20 мг/л.

Предел обнаружения по восстановленному синему комплексу — 0,05 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы — 0,05 — 2 мг/л.

Проведению анализа кремния мешают восстановители, дающие синюю окраску при содержании железа (II) и (III), фосфатов, фторидов выше 20 мг/л и др. Мешающее влияние фосфатов устраняют, добавляя 5 мл 10 % винной или щавелевой кислоты, фторидов — 20-кратным избытком борной кислоты, а железа (II) — персульфатом аммония. Сероводород и сульфиды удаляют, продувая пробу воды воздухом. Влияние цветности и мутности учитывают, измеряя оптическую плотность исследуемой воды без добавления реактивов. Полученное значение оптической плотности вычитают из оптической плотности пробы, проведенной через весь анализ.

Кремний является неустойчивым компонентом воды, поэтому определять его необходимо как можно скорее после отбора проб. Мутные воды отстаивают, центрифугируют или фильтруют через мембранный фильтр сразу же после отбора. Можно законсервировать воду, добавив на 1 л воды 1 мл серной кислоты (1:3) или охладив ее до 3 — 4°C. В этих условиях пробу можно хранить до 3 сут. в полиэтиленовой посуде, поскольку кремний может выщелачиваться из стекла в заметном количестве. При использовании стеклянной посуды она должна быть парафинирована изнутри.

Реактивы:

1. *Соляная кислота*, пл. 1,12 г/см³. Для приготовления отбирают 42 мл кислоты пл. 1,19 г/см³ и разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Хранят в полиэтиленовой посуде.

2. *Молибдат аммония*, 5 % раствор. Растворяют 5 г молибдата аммония в 100 мл дистиллированной воды. Мутный раствор фильтруют через фильтр «белая лента». Хранят в полиэтиленовой посуде в течение 2 нед.

3. *Винная или щавелевая кислота*, 10% раствор. Хранят в полиэтиленовой посуде.

4. *Восстановительный сульфитный реактив*. Растворяют 1,3 г сульфита натрия и 2 г метола в 15–20 мл дистиллированной воды, фильтруют через фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки той же водой. Хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 5 дней.

5. Стандартные растворы кремния:

а) основной раствор. Для приготовления стандартного раствора 0,506 г силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. В 1 мл содержится 0,1 мг кремния. Хранят в полиэтиленовой или парафинированной посуде, срок хранения 1 год. Приготовление более крепких растворов нецелесообразно, так как в них происходит быстрая полимеризация кремневой кислоты;

б) рабочий раствор готовят разбавлением основного в 10 раз дистиллированной водой. В 1 мл содержится 0,01 мг кремния. Применяют свежеприготовленным.

Ход определения

1. Определение по желтому комплексу кремнемолибденовой кислоты

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 25 мл исследуемой воды (или меньший объем, разбавленный до 25 мл дистиллированной водой), прибавляют 1 мл соляной кислоты пл. 1,12 г/см³, 2,5 мл 5 % молибдата аммония и через 10 мин 2,5 мл 10 % винной или щавелевой кислоты. Перемешивают и через 15 мин фотометрируют на спектрофотометре (К 410 нм) или фотоэлектро-

колориметре при фиолетовом светофильтре в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, в которую одновременно добавлены те же реактивы. Окраска устойчива 20–30 мин.

При анализе окрашенных и слабомутных вод оптическую плотность исследуемой воды измеряют без добавления реактивов по отношению к дистиллированной воде и вычитают ее из оптической плотности пробы.

Содержание кремния (мг) находят по калибровочному графику.

2. Определение по синему восстановленному комплексу кремнемолибденовой кислоты

Помещают в колбу вместимостью 50 мл 25 мл исследуемой пробы (или меньший объем, разбавленный до 25 мл дистиллированной водой) и прибавляют 1 мл соляной кислоты пл. 1,12 г/см³ (слабокислые или щелочные воды предварительно нейтрализуют до pH 7, используя 0,5 н. растворы соляной кислоты или гидроксида натрия и контролируя по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 2,5 мл 5% молибдата аммония, через 10 мин добавляют 2,5 мл 10% винной или щавелевой кислоты и через 2 мин вносят 10 мл восстановительного реактива (после добавления каждого раствора — перемешивают). Через 10 мин фотометрируют на спектрофотометре ($\lambda = 815$ нм) или фотоколориметре при желтом светофильтре ($\lambda = 590$ нм) в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы. Окраска устойчива в течение 12 ч.

Содержание кремния (мг) находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. Готовят 2 шкалы стандартных растворов.

1. Для содержания кремния до 0,05 мг в пробе при определении по желтому или синему комплексу в ряд мерных колб вместимостью 25 мл вносят 0—0,5—1—2—3—4—5 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию кремния 0—0,005—0,01—0,02—0,03—0,04—0,05 мг. Доводят объем до метки дистиллированной водой.

2. Для содержания кремния от 2 до 20 мг/л при определении по желтому комплексу. В ряд мерных колб вместимостью 25 мл вносят 0—0,5—1—2,5—5 мл основного стандартного раствора, что соответствует содержанию кремния 0—0,05—0,1—0,25—0,5 мг. Доводят объем до 25 мл дистиллированной водой.

Стандартные растворы обрабатывают, как пробу, фотометрируют и строят калибровочные графики в координатах «оптическая плотность — содержание кремния» (мг).

Концентрацию кремния (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 1000}{V},$$

где A — содержание кремния, найденное по калибровочному графику, мг/л;
 V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

5. КАЛЬЦИЙ И МАГНИЙ

Кальций. Соли кальция постоянно входят в состав подземных и поверхностных вод. Их содержание определяется геологическими условиями водоносных слоев. Содержание растворимых солей кальция в воде и изменение их

концентрации зависят в естественных условиях от равновесия углекислых солей и диоксида углерода. В очень жестких водах при нарушении углекислотного равновесия и уменьшении концентрации CO_2 может произойти выделение карбоната кальция. При отборе проб таких вод надо для определения кальция отбирать отдельную пробу и нейтрализовать ее «щелочность» соляной кислотой. На концентрацию ионов кальция в реках может влиять также спуск сточных вод.

Для определения содержания кальция в питьевых, поверхностных и сточных водах применяют комплексонометрическое титрование. Результат определения выражают в миллиграмм-эквивалентах или миллиграммах кальция на 1 л воды; 1 мг-экв $\text{Ca}^{2+} = 20,04 \text{ мг Ca}^{2+}$.

Магний. Магниевые соли являются постоянной составной частью грунтовых и поверхностных вод. Содержание их определяется геологическими условиями в водоносных слоях. Концентрация магниевых солей обычно не превышает концентрацию кальциевых солей.

Магний определяют в питьевых и поверхностных водах, а иногда и в таких сточных водах, в которых магниевые соли представляют собой часть отходов производства. Для определения содержания магния в питьевых и поверхностных водах, как правило, достаточно рассчитать его по результатам определения жесткости и кальция. В водах, загрязненных органическими веществами, содержание магния определяют комплексонометрическим методом после минерализации пробы.

Пробы не консервируют. Результаты определения выражают в миллиграмм-эквивалентах или миллиграммах магния на 1 л воды; 1 мг-экв $\text{Mg}^{2+} = 12,16 \text{ Mg}^{2+}$.

5.1. Комплексонометрическое определение кальция и магния

Принцип метода. Метод определения основан на образовании ионами кальция и магния прочного комплексного соединения при pH 10 с этилендиаминтетраацетатом натрия (трилоном Б, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$). При pH 12–13 комплекс магния разрушается, а комплекс кальция остается устойчивым, поэтому при титровании раствором трилоном Б отсутствие свободных ионов кальция обнаруживается мурексидом. Для определения магния и кальция применяют двойное титрование раствором трилона Б: сначала пробу титруют с мурексидом, затем изменяют pH и титруют с эриохром черным Т. Первым титрованием находят содержание кальция, вторым — содержание магния. Весь израсходованный на титрование объем трилона Б соответствует жесткости воды. Этим методом можно определить ионы жесткости в концентрациях от 1 до 60 мг/л.

Мешающие влияния. Если в отобранной пробе выпал в осадок карбонат кальция и встряхиванием его нельзя снова перевести в раствор, надо склянку опорожнить, растворить остаток соли на стенках приблизительно в 2 мл разбавленной (1:5) соляной кислоты и пробу налить обратно в склянку. Увеличением объема пробы, если она превышает 200 мл, можно пренебречь. В подготовленной таким образом пробе нельзя проводить другие определения, например определять pH, щелочность, окисляемость, БПК₅, хлориды, марганец, растворенные и взвешенные вещества.

При анализе сточных вод, содержащих значительные количества растворенных органических веществ, коллоидов и нерастворимых частиц, пробу минерализуют. Взятый объем пробы выпаривают досуха и остаток прокаливают. Вы-

паривание и прокаливание повторяют еще 2 или 3 раза после прибавления нескольких капель концентрированной соляной кислоты и концентрированной азотной кислоты. В заключение прибавляют 5 мл соляной кислоты (1 : 1), смесь нагревают и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 50 мл. Раствор фильтруют горячим, чашку ополаскивают разбавленной (1 : 50) соляной кислотой и ею же промывают фильтр. Фильтрат нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра и пробу приводят к нужному объему.

При высоком содержании в пробе фосфатов (75 мг/л и более) после доведения рН до 12—13 выпадает фосфат кальция. Влияние фосфатов в концентрации выше 75 мг/л можно устранить предварительным разбавлением пробы.

Определению мешает медь в концентрациях, превышающих 2 мг/л, железо (II) и (III) (более 20 мг/л), марганец (более 10 мг/л), цинк, свинец, алюминий и олово (более 5 мг/л). Их влияние устраняется прибавлением сульфида или цианида. Взвешенные вещества удаляют фильтрованием. Можно анализировать фильтрат после определения взвешенных веществ.

Реактивы:

1. *Буферный раствор*, рН 10. Аммиак и хлорид аммония: растворяют 20 г хлорида аммония в дистиллированной воде, прибавляют 100 мл аммиака и доводят объем до 1 л.

2. *Трилон Б*, 0,05 М титрованный раствор.

3. *Мурексид*, твердая смесь: смешивают 0,2 г мурексида (пурпурата аммония) со 100 г хлорида натрия ч.д.а. или 100 г сульфата натрия ч.д.а. и растирают в тонкий порошок.

4. *Гидроксид натрия*, 1 н. раствор. Растворяют 40 г NaOH ч.д.а. в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

5. *Соляная кислота*, 1 н. раствор. Разбавляют 85 мл концентрированной HCl ч.д.а. дистиллированной водой до 1 л.

Ход определения

В колбу для титрования помещают 50 мл пробы и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Доводят рН раствора до 3, прибавляя по каплям раствор 0,1 н. соляной кислоты. Раствор кипятят в течение 5 минут для удаления CO₂. В охлажденную пробу прибавляют 2 мл раствора едкого натра, 0,1—0,2 г смеси мурексида с солью и сразу титруют раствором трилона Б до появления интенсивного фиолетового окрашивания, устойчивого в течение 3 мин. Израсходованный объем этого раствора отвечает содержанию кальция.

После окончания титрования раствор кипятят в течение нескольких минут до полного обесцвечивания и нейтрализуют 1 н. раствором соляной кислоты (1,5—2,5 мл). Потом прибавляют 5 мл буферного раствора аммиака, около 0,1 г смеси эриохром черного с солью и титруют до перехода фиолетового окрашивания в синее.

Содержание ионов Ca²⁺ (X) и Mg²⁺ (Y) в мг/л вычисляют по формулам:

$$X = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 40,08 \cdot 1000}{V}; \quad Y = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 24,31 \cdot 1000}{V};$$

где *a* — объем 0,05 М раствора трилона Б, израсходованного при титровании пробы, мл; *V* — объем пробы, взятой для определения, мл; 40,08 и 24,31 — эквиваленты Ca²⁺ и Mg²⁺ в комплексонометрическом титровании.

5.2. Определение кальция методом ион-селективных электродов

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 1М раствор хлорида калия.

Реактивы:

1. *Основной стандартный* раствор с концентрацией ионов кальция 10^{-1} моль/л. Взвешивают 10,009 г предварительно высушенного CaCO_3 , переносят в термостойкий стакан, содержащий около 250 мл воды, добавляют 50 мл 5 М раствора соляной кислоты, упаривают до влажной соли, растворяют остаток в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л в колбе.

2. *Раствор соляной кислоты*, 5 М. Разбавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты дистиллированной водой до объема 50 мл в мерном цилиндре.

3. *Раствор соляной кислоты*, 1 М. Разбавляют в 5 раз 5 М раствор HCl .

4. *Фоновый раствор* для регулирования ионной силы (1 М раствор калия хлористого). На технических весах взвешивают $74,60 \pm 0,01$ г калия хлористого, растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Ход определения

Измерения производят на приборе ЭКОТЕСТ-2000И (правила использования анализатора см. ниже). Мерным цилиндром на 50 мл отмеряют 45 мл пробы, переносят в стакан на 50 мл. Доводят pH пробы до 6–8, добавляя по каплям при перемешивании 1 М раствор соляной кислоты или гидроксида натрия, фиксируя объем (V) добавленного раствора, который не должен превышать 1 мл. Приливают $(5 - V)$ мл фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан на 50 мл и измеряют значение равновесного потенциала на иономере. После каждого изменения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для каждой пробы проводят два параллельных определения.

Калибровочный график. Для градуировки иономера из основного стандартного раствора с концентрацией 10^{-1} моль/л готовят серию стандартных растворов с концентрациями иона кальция от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л:

➤ 10^{-2} моль/л : пипеткой на 10 мл отмеряют 10 мл основного стандартного раствора, переносят в колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой;

➤ 10^{-3} моль/л : пипеткой на 10 мл отмеряют 10 мл раствора с концентрацией иона кальция 10^{-2} моль/л, переносят в колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой;

➤ 10^{-4} моль/л : пипеткой на 10 мл отмеряют 10 мл раствора с концентрацией иона кальция 10^{-3} моль/л, переносят в колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой;

➤ 10^{-5} моль/л : пипеткой на 10 мл отмеряют 10 мл раствора с концентрацией иона кальция 10^{-4} моль/л, переносят в колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 50 мл последовательно вносят по 45 мл каждого из стандартных растворов и по 5 мл фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан на 50 мл и измеряют значение рав-

новесного потенциала. Измерения проводят в порядке возрастания концентраций. После каждого измерения электроды осушают фильтровальной бумагой.

В память прибора будут записаны результаты градуировки, которые можно использовать для анализа целой серии проб воды.

5.2.1. Правила пользования анализатором 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 хххх.х мВ п1

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 п2 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 п1

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 ххх,х 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".

III. 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 веще-

ствами, 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 удалить 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 питьевой 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 – как можно быстрее промыть желудок и обратиться за помощью в медицинское учреждение.

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. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Кульский Л.А.— 3-е изд., перераб. и доп.— Киев: Наук, думка, 1980.—564 с.
4. Фомин Т.С., Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 1995. – 624с.
5. Воскресенский П.И. Начала техники лабораторных работ. – М.: Химия, 1971. – 224с.

Учебное издание

Составитель: Головач Анна Петровна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по дисциплине
«Технология охраны гидросферы»
для студентов специальности

70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»
специализации

70 04 03 04 «Рациональное использование и охрана водных ресурсов»

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 60x84/16. Бумага писчая. Усл. п.л. 1,6. Уч.-изд. л. 1,25. Заказ 1224. Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.