

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ И ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

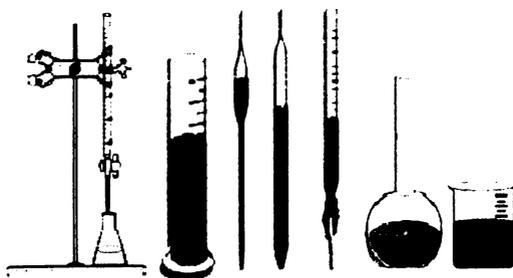
к лабораторным работам по курсу

«Химия воды и микробиология»

раздел «Химия воды»

для студентов специальности

1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»



Брест 2015

УДК 628.1 + 658.256(0,75.8)

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по курсу «Химия воды и микробиология» раздела «Химия воды» для студентов специальности 1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов» дневной и заочной форм обучения. Они содержат основы теории и практики физических и химических показателей качества питьевых, природных и сточных вод, методики проведения лабораторных работ, необходимые сведения о технике безопасности. В методические указания также включены контрольные задания к темам, список литературы.

Составитель: Кириченко Л.А., м.б.н., ст. преподаватель.

Рецензент: Волкова Г.А., доцент, к. т. н., заведующий кафедры водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов УО БрГТУ

Содержание

Основные показатели качества природных и сточных вод	4
Лабораторная работа №1 Определение органолептических и физических показателей качества воды	5
Лабораторная работа №2 Определение щелочности и кислотности природных вод	9
Лабораторная работа №3 Стабильность природных вод	17
Лабораторная работа №4 Определение активного и остаточного хлора	19
Лабораторная работа №5 Определение жесткости воды и методы ее умягчения	21
Лабораторная работа № 6 Определение концентрации растворенного в воде кислорода	26
Лабораторная работа №7 Определение БПК в воде.....	28
Лабораторная работа № 8 Определение окисляемости воды	34
Лабораторная работа №9 Определение ХПК в пробах природных и очищенных сточных вод	37
Лабораторная работа № 10 Определение в воде различных форм железа	39
Лабораторная работа № 11 Определение pH растворов электролитов, гидролиз солей ..	42
Приложение А.....	46
Приложение Б.....	47
Список литературы	50

Основные показатели качества природных и сточных вод

Природные воды в соответствии с общей минерализацией бывают: пресные – менее 1 г/кг; солоноватые 1-25 г/кг; морские 25-50 г/кг и рассолы (рапа) более 50 г/кг.

pH поверхностных вод изменяется в широком диапазоне – от 4,5 до 8,5.

Качественный состав природных вод характеризуется соотношением шести главных катионов и анионов:



Кроме вышеуказанных основных макроионов, в природных водах могут присутствовать:

- 1) *растворенные газы* O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 и др.;
- 2) *биогенные компоненты и элементы* NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Norg , PO_4^{3-} (pH>9), HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- (pH<7), Porg , SiO_3^{2-} , Fe(II,III) и др.;
- 3) *микроэлементы*. Сюда относят биометаллы Mn, Cu, Zn, Co и др.; неорганические природные загрязнители Ni, Cr, Cd, Pb, Hg, F- и др. В поверхностных природных водах микроэлементы входят в состав взвесей и коллоидов. В состав взвесей преимущественно входят катионы металлов, которые способны образовывать малорастворимые оксиды (MnO_2), гидроксиды (Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Амфотерные элементы, которые в природных водах содержатся в виде анионов (MoO_4^{2-}), и анионы неметаллов сорбируются на взвешях хуже. При повышении pH сорбция микроэлементов возрастает. Формы существования различных элементов в природных водах зависят от pH, концентрации органических и неорганических лигандов в водах;

4) *органические вещества*: органический углерод, белки, амины, аминокислоты, карбоновые и оксикарбоновые кислоты, сложные эфиры, гумусовые и фульвокислоты, углеводороды, жиры, карбонильные соединения/ спирты, нефтепродукты, пестициды, СПАВ и др.

Для санитарной оценки воды водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного водоснабжения все используемые показатели могут быть разделены на 3 группы:

– санитарные, куда входят микробиологические и паразитологические показатели (например, число микроорганизмов и число бактерий группы кишечных палочек в единице объема);

– токсикологические, которые характеризуют безвредность химического состава воды;

– органолептические, которые воспринимаются органами чувств человека (температура, прозрачность, цвет, запах, вкус).

Любая питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства.

Безвредность питьевой воды по химическому составу определяется ее соответствием нормативам по основным показателям, указанным в СанПиН 10-124 РБ 99:

а) обобщенным показателям и содержанию вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах на территории РБ, а также веществ антропогенного происхождения, получивших глобальное распространение (таблица 1 приложения Б);

б) содержанию вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения (таблица 2 приложения Б);

в) содержанию вредных химических веществ, поступающих в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека (Приложение 2 СанПиН 10-124 РБ 99).

Минеральный состав воды характеризует её пригодность для промышленных целей (охлаждение оборудования, питания паровых котлов, а также в качестве сырья для технологических процессов и т.д.)

Лабораторная работа №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Цель работы: уяснить роль и значение органолептических свойств воды в оценке качества питьевой воды; овладеть стандартными методиками и провести лабораторное исследование по определению органолептических свойств исследуемой воды; научиться давать гигиеническую оценку органолептическим свойствам воды.

Органолептические свойства воды нормируются по интенсивности их человеком. К ним относят температуру, запах, вкус и привкус, цветность и мутность воды.

Причинами появления запаха, вкуса, цветности и мутности воды различны. Для поверхностных водоисточников – это почвенные загрязнения, поступающие со стоком атмосферных вод, цветение воды, а затем и отмирание водорослей и разложение растительных остатков на дне водоема, присутствие в воде гумусовых веществ, поступающие загрязнения с промышленными и бытовыми сточными водами. Для подземных водоисточников изменение органолептических свойств воды чаще всего связано с высокой концентрацией некоторых солей: хлоридов и сульфатов кальция, магния, железа и др. В подземные воды могут поступать промышленные и бытовые сточные воды.

Ухудшение органолептических свойств питьевой водопроводной воды может быть связано с ухудшением процессов водоочистки на водопроводных водоочистных сооружениях.

В группу органолептических показателей при гигиеническом нормировании качества питьевой воды входят как сами нормируемые признаки (запах, привкус, цветность, мутность), так и вещества, изменяемые органолептические свойства (сухой остаток, железо, марганец, медь, цинк, сульфаты, хлориды, общая жесткость и др.)

Благоприятные органолептические свойства воды определяются ее соответствием нормативам, указанным в таблице 3 приложения Б, а также нормативам содержания веществ, оказывающих влияние на органолептические свойства воды, приведенным в таблицах 1 и 2 приложения Б и в Приложении 2 СанПиН 10-124 РБ 99.

А. Определение температуры.

Температура природных вод напрямую зависит от ее происхождения: для вод подземных источников характерно постоянство температуры; температура поверхностных водоёмов зависит от сезона года и от поступающих в нее подземных вод и тепловых выбросов производства.

Нормативная температура питьевой воды составляет 7–11°C.

Измерение температуры производят во время или сразу после отбора проб с помощью комбинированных ртутных термометров с ценой деления 0,1°С.

Б. Определение запаха.

Запах воды обусловлен наличием в ней летучих пахнущих веществ, которые попадают в воду естественным путем либо со сточными водами. Практически все органические вещества (в особенности жидкие) имеют запах и передают его воде. Характер запаха воды определяют ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов, гнилостный и т.д.). Обычно запах определяют при нормальной (20°С) и при повышенной (60°С) температуре воды.

Запах по характеру подразделяют на две группы:

- 1) естественного происхождения (от живущих и отмерших организмов, от влияния почв, водной растительности и т.п.);
- 2) искусственного происхождения. Такие запахи обычно значительно изменяются при обработке воды.

Таблица 1 – Характер и интенсивность запаха

Естественного происхождения:	Искусственного происхождения:
Землистый	Нефтепродуктов (бензиновый и др.)
Гнилостный	Хлорный
Плесневый	Уксусный
Торфяной, травянистый и др.	Фенольный и др.

Интенсивность запаха оценивают по 5-балльной шкале, приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Определение характера и интенсивности запаха и вкуса

Интенсивность запаха, вкуса	Характер проявления запаха, вкуса	Оценка интенсивности, балл
Нет	Запах (вкус и привкус) не ощущается	0
Очень слабая	Запах (вкус и привкус) сразу не ощущается, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах (вкус и привкус) замечается, если обратить на это внимание	2
Заметная	Запах (вкус и привкус) легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах (вкус и привкус) обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах (вкус и привкус) настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

Определение запаха при 20°С.

В колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ отмеривают 100 см³ испытуемой воды с температурой 20°С. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями, после чего колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха.

Определение запаха при 60°С.

В колбу отмеривают 100 см³ испытуемой воды. Колбу закрывают часовым стеклом и подогревают до 50–60°С. Содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями. Сдвигая стекло в сторону, быстро определяют характер и интенсивность запаха.

При определении запаха должны соблюдаться следующие условия:

- воздух в помещении, где проводится анализ, не должен иметь никакого запаха;
- одежда, руки, лицо, волосы исследователя не должны иметь отвлекающего запаха;
- одно и то же лицо не должно длительное время проводить определение запаха, так как наступает привыкание к запахам и притупление обоняния.

В. Определение вкуса.

Питьевая вода должна быть приятной, иметь освежающий вкус без посторонних привкусов. Вкус воды зависит от минерального состава воды, растворённых газов и температуры.

Оценку вкуса воды проводят питьевой природной водой при отсутствии подозрений на ее загрязненность. Различают 4 вкуса: соленый, кислый, горький, сладкий. Остальные вкусовые ощущения называются привкусами (солонюватый, горьковатый, металлический, хлорный и т.п.).

Интенсивность вкуса и привкуса оценивают по 5-балльной шкале, приведенной в таблице 2.

Определение вкуса проводят только в обеззараженной или заведомо чистой водой при температуре воды 20°C. В сомнительных случаях воду кипятят в течение 5 мин. с последующим охлаждением до 20°C. Испытываемую воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживают 3–5 с. Характер и интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибалльной шкале. При определении вкуса и привкуса воду не проглатывать!

Г. Определение цветности фотометрическим методом.

Цветность – естественное свойство природной воды, обусловленное присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Цветность воды может определяться свойствами и структурой дна водоема, характером водной растительности, прилегающих к водоему почв, наличием в водосборном бассейне болот и торфяников и др. Цветность воды определяется визуально или фотометрически, сравнивая окраску пробы с окраской условной 100-градусной шкалы цветности воды, имитирующей цвет природной воды и приготавливаемой из смеси дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и сульфата кобальта $CoSO_4$.

Приготовление шкалы цветности.

Для приготовления шкалы цветности используют набор цилиндров Несслера вместимостью 100 см³. В каждом цилиндре смешивают растворы 1 и 2 в соотношении, указанном на шкале цветности (таблица 3).

Раствор 1 – 0,0875 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, 2,0 г сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1 см³ конц. серной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор соответствует цветности 500⁰.

Раствор 2–1 см³ конц. серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

Таблица 3 – Шкала цветности

Раствор 1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор 2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градус цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Градуровочный график строят по шкале цветности. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им градусы цветности наносят на график.

Методика определения.

В цилиндр Несслера отмеривают 100 см³ профильтрованной через мембранный фильтр исследуемой воды и сравнивают со шкалой цветности, производя просмотр сверху на белом фоне. Если исследуемая проба воды имеет цветность выше 700, то пробу следует разбавить дистиллированной водой в определенном соотношении до получения окраски исследуемой воды, сравниваемой с окраской шкалы цветности. Полученный результат умножают на число, соответствующее величине разбавления.

При определении цветности с помощью электрофотокolorиметра используются кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 5–10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода. Оптическую плотность фильтрата исследуемой пробы воды измеряют в синей части светофильтра при $\lambda = 413$ нм. Цветность определяется по градуировочному графику и выражается в градусах цветности.

Д. Определение мутности фотометрическим методом.

Мутность воды обусловлена содержанием взвешенных в воде мелкодисперсных примесей – нерастворимых или коллоидных частиц различного происхождения. Мутность воды обуславливает и некоторые другие характеристики воды, такие как: а) наличие осадка, который может отсутствовать, быть незначительным, заметным, большим, очень большим, измеряясь в миллиметрах; б) взвешенные вещества, или грубодисперсные примеси, определяются гравиметрически после фильтрования пробы, по привесу высушенного фильтра. Этот показатель обычно малоинформативен и имеет значение, главным образом, для сточных вод.

Мутность воды определяют фотометрическим путём сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями.

Результаты измерений выражают в ЕМ/дм³ (единицы мутности на дм³) при использовании основной стандартной суспензии формазина.

Используется основная стандартная суспензия формазина I, содержащая 0,4 ЕМ в 1 см³ раствора.

Готовится раствор формазина I следующим образом:

Раствор А – 0,5 г гидразинсульфата (NH₂)₂H₂SO₄ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 50 см³.

Раствор Б – 2,5 г уротропина (СН₂)₆N₄ в порошке разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 25 см³ дистиллированной воды.

25 см³ раствора А добавляют к раствору Б и выдерживают 24 ч при температуре 25°С. Затем добавляют дистиллированную воду до метки. Полученная основная стандартная суспензия формазина I хранится 2 мес. и не требует консервации и стабилизации.

Из раствора формазина I готовится раствор формазина II, содержащий 0,04 ЕМ в 1 см³ раствора. Для этого 50 см³ тщательно перемешанной основной стандартной суспензии формазина I разбавляют дистиллированной водой до объема 500 см³; раствор формазина II хранится две недели.

Для приготовления рабочих стандартных суспензий формазина концентраций 1; 2; 4; 8 ЕМ/дм³ в мерные колбы на 100 см³ помещают 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 см³ соответственно предварительно перемешанной стандартной суспензии формазина II (0,4 ЕМ в 1 см³ раствора) и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Измеряют оптиче-

скую плотность полученных растворов при $\lambda = 530$ нм (зеленый светофильтр), контрольной жидкостью служит дистиллированная вода.

Градуировочный график строят по стандартным рабочим суспензиям. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий наносят на график. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величины концентраций стандартных суспензий формазина (ЕМ/дм³).

Измерение мутности исследуемой воды.

В кювету толщиной поглощающего свет слоя 100 мм вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу и измеряют оптическую плотность в зеленой части светофильтра ($\lambda = 530$ нм). При цветности измеряемой воды ниже 10⁰ по Сг-Со шкале в качестве контрольной жидкости используется дистиллированная вода, при цветности измеряемой воды выше 10⁰ по Сг-Со шкале в качестве контрольной жидкости используется испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием или фильтрованием через мембранный фильтр.

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5–10 см вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу, измеряют оптическую плотность при $\lambda = 530$ нм.

Содержание мутности в мг/дм³ определяют по градуировочному графику. Окончательный результат определения выражают в мг/дм³ по каолину. Переход осуществляют исходя из соотношения: 1 ЕМ/дм³ соответствует 0,58 мг/дм³.

ПРОТОКОЛ

Исследовались органолептические свойства воды из _____

Запах при 20°С – характер запаха _____, интенсивность запаха _____ баллов

Запах при 60°С – характер запаха _____, интенсивность запаха _____ баллов

Цветность (визуально) _____ градусов по имитирующей шкале

Цветность (фотометрически):

- оптическая плотность _____

- цветность _____ градусов по калибровочному графику

Мутность (фотометрически):

- оптическая плотность _____

- мутность _____ ЕМ/дм³ по калибровочному графику

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Каково гигиеническое значение определения органолептических показателей воды?
2. Почему питьевая вода должна быть без запаха, без вкуса, без цвета и прозрачной?
3. Каковы возможные причины изменения вкуса, запаха, цветности и прозрачности воды?
4. Как определяется вкус и запах воды?
5. Как определяется цветность и мутность воды?
6. Как нормируются органолептические показатели водопроводной воды?
7. Какие существуют методы улучшения органолептических свойств воды?

Лабораторная работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ И КИСЛОТНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Цель работы: познакомиться с видами щелочности и кислотности природных вод и определением их методом потенциометрического титрования.

Щелочностью называют способность сильной кислоты реагировать с различными компонентами природной воды. Различают свободную и общую щелочности. Поскольку щелочность природной воды в основном определяется ионами гидроксила, карбоната и гидрокарбоната, то под свободной щелочностью понимают то количество сильной кислоты, что необходимо для титрования гидроксидов и карбонатов. Общую щелочность составляют ионы гидроксила, карбоната и гидрокарбоната. Для природных вод особенно характерна гидрокарбонатная щелочность, вызванная наличием гидрокарбонатов кальция и магния.

Кислотность характерна для многих сточных вод. В природных водах встречается редко, за исключением болотных вод, или, как правило, свидетельствует о загрязнении водоемов стоками.

Щелочность обусловлена присутствием в воде веществ, содержащих гидроксо-анион, а также веществ, реагирующих с сильными кислотами (соляной, серной). К таким соединениям относятся:

1) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при $\text{pH} > 8,4$ (CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.);

2) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , HS^- , анионы гуминовых кислот и др.).

Щелочность пробы воды измеряется в моль/дм³ экв. или ммоль/дм³ экв. и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 ммоль/л экв.), израсходованной на нейтрализацию раствора. При нейтрализации до значений pH 8,0–8,2 в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется *свободной щелочностью*. При нейтрализации до значений pH 4,2–4,5 в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Определяемая таким образом величина называется *общей щелочностью*. При pH = 4,5 проба воды имеет *общую щелочность*.

Соединения первой группы из приведенных выше определяются по фенолфталеину, второй – по метилоранжу. Щелочность природных вод в силу их контакта с атмосферным воздухом и известняками обусловлена, главным образом, содержанием в них гидрокарбонатов и карбонатов, которые вносят значительный вклад в минерализацию воды. Соединения первой группы могут содержаться также в сточных и загрязненных поверхностных водах.

Между концентрацией (активностью) водородных и гидроксильных ионов в природных водах существует определенное соотношение, количественно связанное с концентрацией свободной угольной кислоты, бикарбонатов и карбонатов, которое отвечает определенным требованиям pH.

Так, при pH = 0...4 в природных водах могут находиться сильные минеральные кислоты; при pH = 4...8,36 – угольная кислота в равновесии с гидрокарбонатами; при pH = 8,36...12 – гидрокарбонаты в равновесии с карбонатами; при pH = 12...14 – сильные основания.

Определение щелочности полезно при дозировании химических веществ, необходимых при обработке вод для водоснабжения, а также при реагентной очистке некоторых сточных вод. Определение щелочности при избыточных концентрациях щелочно-земельных металлов важно при установлении пригодности воды для ирригации. Вместе со значениями pH щелочность воды служит для расчета содержания карбонатов и баланса угольной кислоты в воде.

Концентрации карбонат-ионов и гидрокарбонат-ионов позволяют также рассчитать карбонатную жесткость воды, представляющую собой суммарное содержание растворимых солей карбонатов и гидрокарбонатов. Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости и соответствует содержанию гидрокарбонатов.

Показатели ПДК для воды водоёмов хозяйственно-питьевого назначения составляют: для гидрокарбонатов (HCO_3^-) – 1000 мг/дм³, для карбонатов (CO_3^{2-}) – 100 мг/дм³.

Аналогично щелочности иногда, главным образом при анализе сточных и технологических вод, определяют кислотность воды. *Кислотность воды* обусловлена содержанием в воде веществ, реагирующих с гидроксо-анионами. К таким соединениям относятся:

- 1) сильные кислоты: соляная (HCl), азотная (HNO_3), серная (H_2SO_4);
- 2) слабые кислоты: уксусная (CH_3COOH); сернистая (H_2SO_3); угольная (H_2CO_3); сероводородная (H_2S) и т.п.;
- 3) катионы слабых оснований: аммоний (NH_4^+); катионы органических аммонийных соединений.

Кислотность пробы воды измеряется в моль/дм³ экв. или ммоль/дм³ экв. и определяется количеством сильной щелочи (обычно используют растворы КОН или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/л), израсходованной на нейтрализацию раствора. Аналогично показателю щелочности, различают свободную и общую кислотность.

Свободная кислотность определяется при титровании до значений pH 4,3–4,5 в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого. В этом диапазоне оттитровываются HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Общая кислотность определяется при титровании до значений pH 8,1–8,3 в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. В этом диапазоне оттитровываются слабые кислоты – органические, угольная, сероводородная, катионы слабых оснований. Если у воды pH \square 8,3, то общая кислотность равна 0.

Естественная кислотность обусловлена содержанием растворённого CO_2 и слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). В этих случаях pH не бывает ниже 4,5.

Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, при попадании в водоёмы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

Кислотность определяют практически только для загрязнённых поверхностных, технологических либо сточных вод.

При определении кислотности и щелочности природных вод могут быть следующие варианты:

А. При добавлении к пробе воды 2–3 капель раствора фенолфталеина он не окрашивается в малиновый цвет, а при добавлении нескольких капель смешанного индикатора последний приобретает фиолетовую окраску. В этом случае pH среды лежит в интервале от 0 до 4, т.е. в воде содержатся сильные минеральные кислоты. Для опреде-

ления их концентрации необходимо определенное количество исследуемой воды оттитровать раствором щелочи строго определенной концентрации до перехода фиолетовой окраски в серо-голубую и рассчитать кислотность по следующей формуле, мЭ/л:

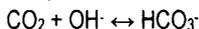
$$\text{Кислотность} = (N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot 1000) / V_{\text{в}},$$

где $N_{\text{щ}}$ – нормальность щелочи, Э/л; $V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, мл;
 $V_{\text{в}}$ – объем исследуемой воды.

Б. При добавлении к пробе воды 2–3 капли фенолфталеина окраска его не изменяется, а при добавлении нескольких капель смешанного индикатора он окрашивается в зеленый цвет. В этом случае pH среды лежит в интервале от 4 до 8,36. В воде содержится свободная углекислота CO_2 в равновесии с гидрокарбонатными ионами HCO_3^- и ионами H^+ . Концентрация угольной кислоты (или других слабых кислот) определяется титрованием пробы воды в присутствии фенолфталеина раствором щелочи до появления малинового окрашивания и рассчитывается по следующей формуле, мЭ/л:

$$[\text{CO}_2] = (N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot 1000) / V_{\text{в}}.$$

Реакция в этом случае протекает по уравнению:



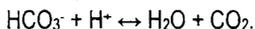
Концентрацию гидрокарбонат-ионов определяют в отдельной пробе воды титрованием раствором соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора до перехода зеленой окраски в серо-голубую и рассчитывают по следующей формуле, мЭ/л:

$$[\text{HCO}_3^-] = (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000) / V_{\text{в}},$$

где N_{HCl} – нормальность раствора соляной кислоты, Э/л;

V_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование, мл.

Реакция в этом случае протекает по уравнению:



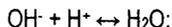
В. При добавлении к пробе 2–3 капли раствора фенолфталеина он окрашивается в малиновый цвет, а смешанный индикатор приобретает зеленое окрашивание. Значение pH в этом случае находится в интервале от 8,36 до 14. Данная вода может содержать либо гидрокарбонат-ионы в равновесии с карбонатными и водородными, либо только карбонатные и гидроксильные, либо только гидроксильные.

Концентрацию этих ионов определяют последовательным титрованием пробы воды в присутствии фенолфталеина раствором соляной кислоты до обесцвечивания малиновой окраски, а затем, добавляя несколько капель смешанного индикатора, продолжают титровать до перехода зеленого окрашивания в серовато-голубой. При этом могут быть следующие варианты:

- если при титровании по фенолфталеину расходуются определенное количество соляной кислоты, а по смешанному индикатору кислота не расходуются, то в воде содержатся только сильные щелочи, обуславливающие только гидратную щелочность. Ее рассчитывают по следующей формуле, мЭ/л:

$$\text{Щг} = (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000) / V_{\text{в}}.$$

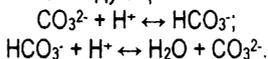
При этом реакция происходит по следующему уравнению:



- если при последовательном титровании по фенолфталеину и по смешанному индикатору расходуются одинаковое количество миллиэквивалентов кислоты, то в этом

случае вода содержит только карбонатные ионы CO_3^{2-} , обуславливающие карбонатную щелочность.

При этом происходят процессы по следующим схемам:



Щелочность карбонатная рассчитывается по формуле, мЭ/л:

$$\text{Щ}_к = 2 (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000) / V_{\text{в}};$$

- если при последовательном титровании по фенолфталеину расходуетсa большее количество миллиэквивалентов кислоты, чем по смешанному индикатору, то вода обладает гидратной и карбонатной щелочностью. При этом щелочность карбонатная рассчитывается по приведенной выше формуле, а щелочность гидратная – по следующей, мЭ/л:

$$\text{Щ}_г = (N_{\text{HCl}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot 1000) / V_{\text{в}},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину, мл;

V_2 – объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование по смешанному индикатору, мл.

Общая щелочность в этом случае равна: $\text{Щ}_о = \text{Щ}_к + \text{Щ}_г$;

- если при последовательном титровании по фенолфталеину расходуетсa меньшее количество миллиэквивалентов соляной кислоты, чем по смешанному индикатору, то вода обладает карбонатной и бикарбонатной щелочностью. При этом щелочность карбонатная рассчитывается по приведенной выше формуле, а щелочность бикарбонатная – по следующей, мЭ/л:

$$\text{Щ}_б = (N_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot 1000) / V_{\text{в}}.$$

Общая щелочность в этом случае равна: $\text{Щ}_о = \text{Щ}_к + \text{Щ}_б$.

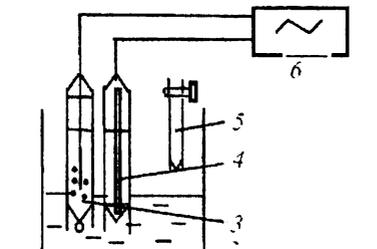
При определении щелочности можно использовать вместо смешанного индикатора метилоранж, расчет по которому производится аналогично вышеприведенным.

Определение свободной и общей щелочности в природных и сточных водах

Определение щелочности надо проводить непосредственно после отбора пробы воды, но не позднее, чем через 24 часа. Метод пригоден для анализа питьевой, природной, минеральной лечебно-столовой и т.п. вод, а также почвенных вытяжек. Неприменим для анализа вод, содержащих растворенный CO_2 (бутилированных вод), мутных вод, а также содержащих сильные основания.

Определение свободной щелочности Р

Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, как показано на рисунке 1.



1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка с исследуемым раствором; 3 – стеклянный индикаторный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения; 5 – бюретка со стандартным раствором; 6 – pH-метр

Рисунок 1 – Схема установки для потенциометрического титрования

Если при предварительном определении было установлено, что вода имеет свободную щелочность ($pH = 8,3$, реакция по фенолфталеину), то наряду с общей щелочностью определяют также и свободную щелочность.

Отбирают 100 см^3 анализируемой пробы воды. Воду с высокой щелочностью берут в меньшем количестве и доводят объем приблизительно до 100 см^3 прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Помещают в стаканчик для титрования, погружают магнитную вертушку и устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в штативе бюретку над стаканчиком. Включают мешалку. Титруют $0,1 \text{ н}$ раствором соляной кислоты до установления $pH = (8,3 \pm 0,1)$. Показания считают установившимися не ранее чем через $1,5$ минут после прекращения дрейфа показаний измерительного прибора. Во избежание перетитрования, вблизи точки эквивалентности ($pH = 8,3$) раствор подают по каплям.

Производят отсчет количества титрующего раствора на проведение титрования до $pH = 8,3 (V_1, \text{ см}^3)$ по бюретке.

Выполняют по три параллельных определения. Записывают объем раствора кислоты, пошедший на 1-е титрование с точностью до $0,1$ мл. Отсчет делений бюретки ведут по нижней части мениска, глаз при этом должен находиться на уровне мениска. Первое титрование является ориентировочным. Повторяют титрование $2-3$ раза. Кислоту в бюретке доводят до нулевого деления. Объемы израсходованной кислоты при титровании не должны отличаться больше чем на $0,2$ мл.

Определение общей щелочности М

Отмеряют 100 см^3 пробы или используют раствор после определения свободной щелочности, помещают в стаканчик для титрования и продувают воздухом в течение $2-3$ мин, используя микропроцессор или аппарат КИП, устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в штативе бюретку над стаканчиком. Включают мешалку. Титруют $0,1 \text{ н}$ раствором соляной кислоты до установления $pH = (4,5 \pm 0,1)$. Снова продувают воздух в течение $2-3$ мин. и, если показания прибора изменились, то дотитровывают. Показания считают установившимися не ранее, чем через $1,5$ минут после прекращения дрейфа показаний измерительного прибора. Во избежание перетитрования, вблизи точки эквивалентности ($pH = 4,5$) раствор подают по каплям.

Производят отсчет количества титрующего раствора на проведение титрования до $pH = 4,5 (V_2, \text{ см}^3)$ по бюретке.

Выполняют по три параллельных определения. Записывают объем раствора кислоты, пошедший на 1-е титрование с точностью до $0,1$ мл. Отсчет делений бюретки ведут по нижней части мениска, глаз при этом должен находиться на уровне мениска. Первое титрование является ориентировочным. Повторяют титрование $2-3$ раза. Кислоту в бюретке доводят до нулевого деления. Объемы израсходованной кислоты при титровании не должны отличаться больше чем на $0,2$ мл.

После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью. Если возникает необходимость обезжирить электрод, то его протирают мягкой тканью, смоченной этиловым спиртом и затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и протирают мягкой тканью. При не-

обходимости электрод регенерируют погружением на 2 часа в 2%-й раствор соляной кислоты и далее тщательно промывают дистиллированной водой.

Расчет свободной (P) и общей (M) щелочности, мг/дм³ эквивалента, рассчитывают по формулам:

$$P = \frac{V_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{об}}, \quad M = \frac{V_2 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{об}},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование до pH = 8,3 от исходного значения pH, см³; V_2 – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование до pH = 4,5 от исходного значения pH, см³; N – концентрация раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм³ эквивалента; K – коэффициент поправки к концентрации раствора соляной кислоты; $V_{пр}$ – объем пробы, взятый для анализа, см³.

За результат анализа $P_{ср}$ (свободной щелочности) и $M_{ср}$ (общей щелочности) принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений P_1 и P_2 ; M_1 и M_2 .

Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты

Отбирают 20 см³ 0,1 н раствора натрия углекислого, разбавляют до 100 см³ свободной от CO₂ дистиллированной водой и титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1н до установления pH = 4,5 ± 0,1, строго соблюдая те же условия, что и при определении общей щелочности. Особенно следует соблюдать рекомендованные условия продувания воздухом. Титрование повторяют дважды и, если расхождение между объемами раствора соляной кислоты не превышает 0,02 см³, за результат титрования принимают среднее арифметическое значение.

Коэффициент поправки для раствора соляной кислоты находят по формуле:

$$K = V_n / V_k,$$

где K – коэффициент поправки раствора соляной кислоты;

V_n – объем раствора карбоната натрия, взятый для титрования, см³;

V_k – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³.

Определение общей и свободной кислотности водных растворов

Определение общей кислотности воды применяется для анализа питьевой, природной и нормативно-очищенной сточной воды.

В химический стакан отбирают 50 см³ пробы. Стакан помещают на магнитную мешалку. В раствор погружают электродную пару. Бюретку заполняют раствором гидроксида натрия концентрации 0,1н. На блоке автоматического титрования устанавливают значение эквивалентной точки, равное 8,2 pH, и время выдержки, равное 30 с. Включают блок автоматического титрования, магнитную мешалку и открывают кран бюретки. По окончании титрования определяют расход гидроксида натрия по бюретке.

При отсутствии блока автоматического титрования анализируемые пробы титруют вручную, контролируя pH с помощью pH-метра или индикатора раствора фенолфталеина, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Общую кислотность (K_o) в ммоль/дм³ вычисляют по формуле:

$$K_o = (V_{щ} \cdot C \cdot k \cdot 1000) / V_p,$$

где $V_{щ}$ – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование пробы, см³; V_p – объем пробы, взятый для титрования, см³; c – концентрация раствора гидроксида натрия, ммоль/см³; k – поправочный коэффициент.

За результат анализа принимают значение 3-кратного определения общей кислотности.

Для определения свободной кислотности анализируемые пробы титруют 0,1 н раствором щелочи до эквивалентной точки, равное 4,5, с помощью pH-метра или индикатора раствора метилового оранжевого.

Свободную кислотность (K_0) в ммоль/дм³ вычисляют по формуле:

$$K_{св} = (V_{щ}; C \cdot k \cdot 1000) / V_{п.}$$

Установление поправочного коэффициента к NaOH

В колбу для титрования помещают 10 или 20 мл раствора щелочи и титруют раствором 0,1н HCl с тем же индикатором, что и при определении кислотности.

Поправочный коэффициент раствора щелочи:

$$K = V_{HCl} / V_{NaOH}.$$

ПРОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Результаты титрования при определении свободной щелочности воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Средний объем 0,1н HCl, см ³	Свободная щелочность воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении общей щелочности воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Средний объем 0,1н HCl, см ³	Общая щелочность воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении свободной кислотности воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н NaOH, см ³	Средний объем 0,1н NaOH, см ³	Свободная кислотность воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении общей кислотности воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н NaOH, см ³	Средний объем 0,1н NaOH, см ³	Общая кислотность воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Щелочность общая _____

Щелочность свободная _____

Кислотность общая _____

Кислотность свободная _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Чем обусловлена щелочность природных вод, какие виды щелочности различают?
2. Чем обусловлена кислотность природных вод, какие виды кислотности различают?
3. Как определяют свободную и общую щелочность?
4. Как определяют кислотность воды?
5. Как можно оценить вклад гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности в общую щелочность воды?
6. Как определяют свободную, карбонатную и гидрокарбонатную углекислоту в воде?

Лабораторная работа № 3

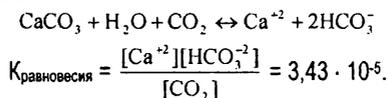
СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Цель работы: ознакомиться с методами определения стабильности природных вод.

Одним из технологических показателей природных вод является стабильность.

Стабильностью воды называется способность ее при длительном хранении и транспортировке по трубопроводам сохранять постоянный состав. Стабильная вода не выделяет и не растворяет карбонат кальция CaCO_3 . Она зависит от концентрации свободной углекислоты CO_2 и гидрокарбонатов кальция и магния.

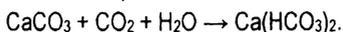
При контакте воды, содержащей растворенную углекислоту, с карбонатом кальция устанавливается равновесие:



Если учесть, что $[\text{Ca}^{2+}] = 1/2 [\text{HCO}_3^-]$ (из уравнения равновесия), то

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{2[\text{CO}_2]}$$

Та концентрация $[\text{CO}_2]$, которая отвечает равновесию, называется равновесной, а такая вода – стабильной. Если $[\text{CO}_2]$ исследуемой воды больше $[\text{CO}_2]$ равновесной, то происходит растворение карбоната кальция:



Такая вода называется агрессивной. Агрессивная вода может вызывать коррозию металлических, бетонных и железобетонных сооружений. Если $[\text{CO}_2]$ исследуемой воды меньше $[\text{CO}_2]$ равновесной, то из воды выделяется карбонат кальция. Такая вода называется нестабильной. Отложение карбоната кальция из нестабильной воды способствует забиванию трубопроводов, а впоследствии и углекислотной коррозии бетонов, а также, если при этом происходят биологические обрастания поверхностей, и электрохимической коррозии стали при неравномерной аэрации.

Количественной характеристикой стабильности воды является показатель стабильности, который может быть рассчитан либо по щелочности исследуемой воды, либо по измерению ее pH.

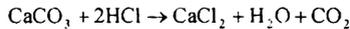
Показатель стабильности представляет собой отношение щелочности или pH исследуемой воды к щелочности или pH этой же воды, насыщенной CaCO_3 .

$$C_T = \frac{\text{Щ}_{\text{исл}}}{\text{Щ}_{\text{исл}} \text{CaCO}_3} \quad C_T = \frac{\text{pH}_{\text{исл}}}{\text{pH}_{\text{исл}} \text{CaCO}_3}$$

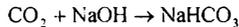
Если $C_T > 1$ – вода агрессивна; если $C_T < 1$ – вода нестабильна; если $C_T = 1$ – вода стабильна.

Методы стабилизации заключаются в следующем:

Нестабильную воду подкисляют сильными кислотами



Агрессивную воду обрабатывают едким натром (гидроксидом натрия) или карбонатными солями для удаления избыточной углекислоты:



Агрессивную воду можно стабилизировать фильтрованием через карбонатные минералы (мел, известняк, мраморную крошку) или песчано-известковые фильтры.

В практике водоснабжения характеристику стабильности воды определяют по индексу насыщения J ее карбонатом кальция (индекс Ланжелье J):

$$J = \text{pH}_0 - \text{pH}_s,$$

где $\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) - f_4(P)$.

При помощи номограммы определяют значение функции от заданных величин (температуры, концентрации ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}]$, щелочности (Щ), общего содержания (P)). Затем сравнивают опытное значение pH_0 с расчетным pH_s и находят индекс насыщения. Если $J = 0$ – вода стабильна, $J < 0$ – вода склонна к отложению карбонатных соединений, $J > 0$ – вода агрессивна.

Определение стабильности воды по измерению pH

Получить у преподавателя задание – пробу исследуемой воды.

Измерить ее pH с помощью pH-метра.

Налить в коническую колбу заданный объем исследуемой воды (50-100 мл) и всыпать в нее карбонат кальция до насыщения. Перемешивать воду с CaCO_3 в течение 25-30 мин.

Отфильтровать оставшийся осадок. После насыщения измерить pH полученного раствора.

Рассчитать показатель стабильности по следующей формуле:

$$C_T = \frac{\text{pH}_{\text{исл}} \text{H}_2\text{O}}{\text{pH}_{\text{исл}} \text{CaCO}_3}$$

Сделать вывод о стабильности воды.

Определение стабильности по изменению щелочности исследуемой воды

Отмерить заданный объем исследуемой воды (50 или 100 мл), влить ее в коническую колбу для титрования, добавить 2-3 капли смешанного индикатора на $[\text{HCO}_3^-]$, который в щелочной среде окрашивается в зеленый цвет.

Титровать зеленый раствор 0,1 N раствором HCl до перехода его в серо-голубой.

Отметить объем кислоты, пошедшей на титрование, и рассчитать щелочность воды, исходя из закона эквивалентов:

$$\text{Щ} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000 / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

Отмерить такой же объем исследуемой воды, добавить карбонат кальция и перемешивать содержимое в течение 25-30 мин. до насыщения воды карбонатом кальция, отфильтровать оставшийся осадок CaCO₃.

Определить щелочность в фильтрованном растворе.

Рассчитать показатель стабильности исходя из щелочности по следующей формуле:

$$C_{\tau} = \frac{\text{Щ}_{\text{исх}}}{\text{Щ}_{\text{нас}} \text{CaCO}_3}$$

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Расчет показателя стабильности воды по изменению pH:

Ст =

Результаты титрования при определении общей щелочности воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Средний объем 0,1н HCl, см ³	Общая щелочность воды, Щисх
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении общей щелочности воды после ее насыщения CaCO₃

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Средний объем 0,1н HCl, см ³	Общая щелочность воды после насыщения, Щнас
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Расчет показателя стабильности по изменению щелочности исследуемой воды:

Ст =

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Что подразумевают под стабильностью природных, питьевых вод, вод технического назначения?
2. Какая вода считается агрессивной? Какие существуют методы ее стабилизации?
3. Какие существуют показатели стабильности воды?
4. В чем заключается определение стабильности воды по pH?
5. В чем заключается определение стабильности воды по щелочности воды?

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО И ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА

Цель работы: ознакомиться с методом определения активного и остаточного хлора при обеззараживании природных вод.

В природной воде среди различных микроорганизмов могут находиться и патогенные (болезнетворные). Поэтому воду открытых водоемов перед употреблением для хозяйственно-бытовых нужд необходимо обеззаразить. Обеззараживание может быть осуществлено различными методами: физическими, физико-химическими и химическими.

Процессы обеззараживания природных вод химическими методами сводятся к окислению составных частей цитоплазмы патогенных микроорганизмов различными реагентами.

Существование в природных водах аэробных патогенных микроорганизмов показывает, что окислительно-восстановительный потенциал кислорода в нейтральной среде ($\varphi = 0,82$ В) недостаточен для их окисления. Поэтому для обеззараживания воды должны применяться окислители с более высоким потенциалом, который может служить критерием для выбора обеззараживающих веществ и оценки силы их воздействия. Основываясь на этом, в качестве химических реагентов могут быть предложены такие способы химического обеззараживания, как озонирование и хлорирование.

Озонирование – очень перспективный метод, но наиболее употребляемым методом обеззараживания воды является хлорирование. Оно может осуществляться различными реагентами: свободным жидким и газообразным хлором, хлорноватистой кислотой, гипохлоритами (солями хлорноватистой кислоты), белильной известью и др.

Во всех этих соединениях окислительными свойствами обладает так называемый активный хлор. Под активным хлором понимают то количество свободного молекулярно-хлора, которое отвечает окислительной способности данного соединения.

Количество хлора, идущего на окисление органических и неорганических примесей, определяет величину хлорпоглощаемости воды. Дозу обеззараживающего реагента выбирают таким образом, чтобы после окисления всех примесей оставалось некоторое избыточное количество хлора – остаточный хлор. Эта доза является оптимальной и достаточной. Согласно ГОСТ на питьевую воду после 30-минутного контакта хлора с водой остаточного хлора должно быть не более 0,5 мг/л и не менее 0,3 мг/л при выходе с очистных сооружений и не менее 0,1 мг/л в наиболее отдаленных точках водозабора.

Остаточный хлор в питьевой воде при предварительном осветлении определяют через каждый час. Оптимальную дозу обеззараживающего реагента определяют пробным хлорированием.

Определение нормальной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

В колбу для титрования отбирают пипеткой 15 см³ 0,1М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляют 25 см³ дистиллированной воды, 10 см³ 10% раствора KI и 10 см³ 2 н раствора H_2SO_4 . Накрывают колбу часовым стеклом или листом плотной бумаги и ставят на 5–10 мин. в темное место для завершения реакции. После прохождения реакции раствор в колбе окрашивается в бурый цвет. Содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия до появления желто-зеленого окрашивания. Потом добавляют 1 см³ раствора крахмала

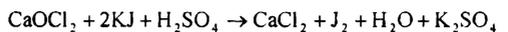
и продолжают титрование до синего окрашивания раствора. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут среднее значение.

Нормальную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают по формуле:

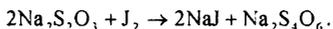
$$N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Определение концентрации активного хлора в хлорной извести

В коническую колбу емкостью 250 мл всыпают щепотку (примерно 0,5 г) иодида калия и растворяют его в 2-3 мл дистиллированной воды. Затем пипеткой вводят 25 мл исследуемого раствора хлорной извести и 5 мл серной кислоты (1:5). При этом в растворе происходит окислительно-восстановительный процесс, описываемый следующим уравнением:



Выделившийся свободный йод оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до слабо-желтого окрашивания. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и титруют раствор до исчезновения синей окраски от одной капли тиосульфата натрия. При этом происходит окислительно-восстановительный процесс по следующему уравнению:



Расчет концентрации активного хлора в исследуемом растворе хлорной извести производят по формуле, мг/мл:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 35,5}{V_{\text{CaOCl}_2}},$$

где 35,5 – эквивалентная масса хлора.

Определение содержания остаточного активного хлора в воде

В коническую колбу насыпают 0,5 г йодистого калия, растворяют его в 1–2 см³ дистиллированной воды, затем добавляют ацетатный буферный раствор (рН 4,5) в количестве, приблизительно равном полуторной величине щелочности анализируемой воды, после чего добавляют 250–500 см³ анализируемой воды. Выделившийся йод оттитровывают 0,005 н раствором тиосульфата натрия из бюретки до появления светло-желтой окраски, после чего прибавляют 1 мл 0,5%-го раствора крахмала и раствор титруют до исчезновения синей окраски. При определении щелочности воду предварительно деchlorируют с помощью тиосульфата натрия в отдельной пробе.

При концентрации активного хлора менее 0,3 мг отбирают для титрования большие объемы воды.

Содержание суммарного остаточного хлора (X), мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = (n \cdot K \cdot 0,177 \cdot 1000) / V,$$

где n – количество 0,005 н раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия;

0,177 – содержание активного хлора, соответствующее 1 см³ 0,005 н раствора тиосульфата натрия;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см³.

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Расчет точной концентрации соли тиосульфата натрия:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$$

Результаты титрования при определении активного хлора в хлорной извести

Титрование	Объем пробы, см ³	Объем 0,01н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,01н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация активного хлора, мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении остаточного активного хлора в воде

Титрование	Объем пробы, см ³	Объем 0,005н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,005н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация остаточного активного хлора X, мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Активный хлор в хлорной извести _____

Остаточный активный хлор в воде _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Что такое обеззараживание воды? Для чего оно применяется?
2. Какие существуют методы обеззараживания воды?
3. В чем сущность хлорирования? Что такое хлоропоглощаемость воды, активный хлор, остаточный активный хлор?
4. В чем сущность озонирования?
5. Как определяется активный хлор в воде?
6. В чем заключается методика определения остаточного активного хлора в воде?

Лабораторная работа №5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УМЯГЧЕНИЯ

Цель работы: определить карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, изучить ионообменный метод умягчения и устранения жесткости воды.

Общей жесткостью считается суммарная жесткость воды, т.е. общее содержание растворимых солей кальция и магния. Общая жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния и выражается суммарным числом миллимоль эквивалентов (ммоль-экв) ионов кальция и магния в 1 л воды, ммоль/дм³.

Различают два вида жесткости: карбонатную и некарбонатную. Карбонатная жесткость обусловлена содержанием в воде растворимых гидрокарбонатов металлов (Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂ и др.). Некарбонатная жесткость обусловлена наличием в воде

или жесткость меньше 0,4 ммоль/дм³ эквивалента, используют микробюретку, в противном случае – бюретку.

Для определения содержания кальция в коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 2 см³ 8% р-ра гидроксида натрия, микрошпатель индикатора мурексида и титруют 0,05н раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в краснофиолетовую.

Повторяют, титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает значений, приведенных в таблице 5, за результат принимают среднее значение объема трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 5 – Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем израсходованного раствора трилона Б, см ³	< 2	2-5	5-10	10-15	> 15
Допустимое расхождение объемов трилона Б, см ³	0,04	0,05	0,1	0,2	0,3

Массовую концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам:

$$X = (20,04 \cdot C_{н \text{ тр}} \cdot V_{\text{тр}}) / V \quad \text{или} \quad X_0 = (C_{н \text{ тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000) / V,$$

где X или X₀ – массовая концентрация кальция в воде, мг/дм³ или ммоль/дм³ соответственно; C_{н тр} – концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ экв.; V_{тр} – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, см³; V – объем пробы воды, взятой для определения, см³; 20,04 – молярная масса эквивалента Ca²⁺, г/моль.

Содержание Mg²⁺-ионов в воде (мэкв/дм³) определяют по разности:

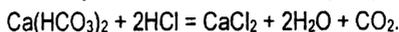
$$X (\text{Mg}^{2+}) = Ж_{\text{общ}} - X (\text{Ca}^{2+}).$$

Устранение жесткости воды методом катионирования

Для устранения жесткости необходимо пропустить через ионообменную колонку 50 см³ исследуемой воды со скоростью не более 2-х капель в секунду. В умягченной воде определить общую жесткость воды. Указать степень умягченности воды.

Определение карбонатной жесткости воды

Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



Определение карбонатной жесткости производится титрованием воды соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого. Индикатор изменит окраску, как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты.

Отмеривают с помощью пипетки или мерной колбы 50 см³ исследуемой воды и переносят ее в колбу для титрования. Добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в оранжево-розовую. По показаниям бюретки определяют объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование.

Карбонатную жесткость рассчитывают по формуле:

$$Жк = C_{н}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / V.$$

Некарбонатную жесткость воды Жнк находят по разности: Жнк = Жо – Жк.

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Результаты титрования при определении общей жесткости воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,05н Трилона Б, см ³	Средний объем 0,05н Трилона Б, см ³	Общая жесткость воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении содержания Ca²⁺

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,05н Трилона Б, см ³	Средний объем 0,05н Трилона Б, см ³	Содержание Ca ²⁺
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении карбонатной жесткости воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Средний объем 0,1н HCl, см ³	Карбонатная жесткость воды
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Результаты титрования при определении жесткости умягченной воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н HCl, см ³	Общая жесткость воды

Жесткость общая _____

Содержание Ca²⁺ _____

Содержание Mg²⁺ _____

Жесткость карбонатная _____

Жесткость умягченной воды _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Что такое жесткость воды, чем она обусловлена? Какие выделяют виды жесткости?
2. Чем обусловлена карбонатная жесткость воды?
3. Чем обусловлена некарбонатная жесткость воды?
4. Какая жесткость называется временной, постоянной?
5. Для чего устраняют жесткость? Какие существуют способы умягчения воды?
6. В чем заключается ионообменный метод устранения жесткости воды?
7. Как определяют общую жесткость воды, содержание в ней ионов кальция и магния?
8. Как определяются карбонатная и некарбонатная виды жесткости воды?

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА

Цель работы: ознакомить с методикой определения и расчета концентрации кислорода, растворенного в воде.

Содержание кислорода в воде является одним из важных химических показателей, по которому определяются санитарно-гигиенические и технические качества воды и количество загрязнений, допустимых к сбросу в водоемы.

Кислород, растворенный в воде, играет большую биологическую и техническую роль. Концентрация его в природных водах зависит от температуры воды, давления растворяющегося газа и природы веществ, содержащихся в воде.

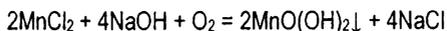
При всех прочих равных условиях концентрация кислорода в чистых водах всегда выше, чем в загрязненных. Содержание растворенного кислорода в воде при учете ее температуры и интенсивности аэрации дает возможности судить о степени загрязнения воды минеральными и органическими восстановителями и определять по этим показателям санитарно-гигиенические качества воды. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от практического отсутствия до 14 мг/л и подвержено сезонным и суточным колебаниям. В эвтрофированных и сильно загрязненных органическими соединениями водных объектах может иметь место значительный дефицит кислорода. Уменьшение концентрации растворенного кислорода до 2 мг/л вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов. В воде водоёмов любого времени года до 12 часов дня концентрация растворенного кислорода должна быть не менее 4 мг/л. ПДК растворенного в воде кислорода для вод хозяйственно-питьевого назначения установлено 4 мг/л, для вод рыбохозяйственного назначения – 6 мг/л.

Растворенный кислород не должен содержаться в воде для питания паровых котлов высоких давлений, т.к. при концентрации его больше 0,1 мг/л и высоких температурах наблюдается коррозия металлических деталей.

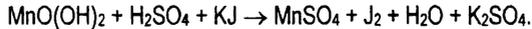
Определение концентраций кислорода в воде по методу Винклера основано на способности гидроксида марганца (II) окисляться за счет растворенного кислорода до гидроксида марганца (IV), которым затем окисляют ионы йода I^- до свободного состояния (I_2). Последний может быть оттитрован раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора. По эквивалентному количеству израсходованного тиосульфата натрия определяется концентрация кислорода в воде.

Пробой исследуемой воды наполняют кислородную склянку, которую слегка прикрывают пробкой, чтобы выдавить небольшое количество воды. Затем к отобранной пробе пипеткой прибавляют 1 мл смеси, представляющей собой водный раствор гидроксида натрия и иодида калия, и другим цилиндром или пипеткой вводят 1 мл раствора хлорида марганца (II), опуская пипетку почти до дна склянки.

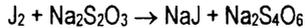
Осторожно закрыв кислородную склянку пробкой таким образом, чтобы в воду не попали пузырьки воздуха, тщательно перемешивают полученный раствор; переворачивая склянку примерно 10-15 раз. При этом происходит взаимодействие гидроксида натрия с хлоридом марганца (II) с образованием гидроксида марганца (III) телесного цвета, который окисляется кислородом, содержащимся в воде, до гидроксида марганца (IV).



Затем оставляют склянку с образовавшимися веществами до их полного оседания. После отстаивания склянку осторожно открывают и прибавляют цилиндром или пипеткой 3 мл серной кислоты (1:3), снова закрывают и тщательно перемешивают до растворения осадка. Вытеснение из колбы части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет. При этом происходит процесс, схема которого представлена ниже. Необходимо составить полное и электронно-ионные уравнения этого процесса, протекающего по следующей схеме:



Выливают полученный раствор, окрашенный за счет йода в бурый цвет, в коническую колбу, добавляют в качестве индикатора 1 мл 1%-го крахмала. Раствор приобретает синюю окраску. Оттитровывают его децинормальным (0,1 н) раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания. При этом происходит процесс окисления тиосульфата натрия и восстановление йода по следующей схеме:



$\text{J}_2 + \text{крахмал} \rightarrow$ синее окрашивание

Составляют полное и электронно-ионные уравнения процесса.

Исходя из закона эквивалентов, рассчитать концентрацию кислорода мг/л, по следующей формуле:

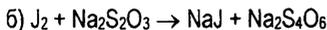
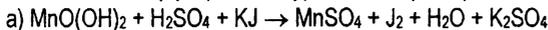
$$[\text{O}_2] = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 8$$

где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальность тиосульфата; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование выделившегося йода, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем исследуемой воды, мл; 8 – миллиэквивалентная масса кислорода; 1000 – коэффициент перевода концентрации к 1 литру.

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Расставить коэффициенты в уравнениях реакций:



Результаты титрования при определении растворенного кислорода в воде

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация кислорода в воде
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				

Концентрация кислорода растворенного в воде _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Почему определяют концентрацию растворенного кислорода в воде?
2. Какие существуют нормативы содержания растворенного кислорода в воде?
3. В чем сущность метода Винклера?
4. Как определяется содержание растворенного кислорода в воде?

Лабораторная работа № 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ БПК В ВОДЕ

Цель работы: ознакомиться с методикой определения БПК в природных и сточных водах.

Биохимическое потребление кислорода (БПК)

В природной воде водоемов всегда присутствуют органические вещества. Их концентрации могут быть иногда очень малы (например, в родниковых и талых водах). Природными источниками органических веществ являются разрушающиеся останки организмов растительного и животного происхождения, как живших в воде, так и попавших в водоем с листьями, по воздуху, с берегов и т.п. Кроме природных, существуют также техногенные источники органических веществ: транспортные предприятия (нефтепродукты), целлюлозно-бумажные и лесоперерабатывающие комбинаты (лигнины), мясокомбинаты (белковые соединения), сельскохозяйственные и фекальные стоки и т.д. Органические загрязнения попадают в водоем разными путями, главным образом со сточными водами и дождевыми поверхностными стоками с почвы.

В естественных условиях находящиеся в воде органические вещества разрушаются бактериями, претерпевая аэробное биохимическое окисление с образованием двуокси углерода. При этом на окисление потребляется растворенный в воде кислород. В водоемах с большим содержанием органических веществ большая часть растворенного кислорода потребляется на биохимическое окисление, лишая таким образом кислорода другие организмы. При этом увеличивается количество организмов, более устойчивых к низкому содержанию растворенного кислорода, исчезают кислородолюбивые виды и появляются виды, терпимые к дефициту кислорода. Таким образом, в процессе биохимического окисления органических веществ в воде происходит уменьшение концентрации растворенного кислорода, и эта убыль косвенно является мерой содержания в воде органических веществ. *Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК).*

Определение БПК основано на измерении концентрации растворенного кислорода в пробе воды непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы. Инкубацию пробы проводят без доступа воздуха в кислородной склянке (т.е. в той же посуде, где определяется значение растворенного кислорода) в течение времени, необходимого для протекания реакции биохимического окисления.

Так как скорость биохимической реакции зависит от температуры, инкубацию проводят в режиме постоянной температуры (20 ± 1)°C, причем от точности поддержания значения температуры зависит точность выполнения анализа на БПК. Обычно определяют БПК за 5 суток инкубации (БПК₅) (Может определяться также БПК₁₀ за 10 суток и БПК_{полн}

за 20 суток (при этом окисляется около 90 и 99 % органических веществ соответственно), однако содержание некоторых соединений более информативно характеризуется величиной БПК за 10 суток или за период полного окисления (БПК₁₀ или БПК_{полн.} соответственно). Погрешность в определении БПК может внести также освещение пробы, влияющее на жизнедеятельность микроорганизмов и способное в некоторых случаях вызывать фотохимическое окисление. Поэтому инкубацию пробы проводят без доступа света (в темном месте).

Величина БПК увеличивается со временем, достигая некоторого максимального значения – БПК_{полн.}; причем загрязнители различной природы могут повышать (понижать) значение БПК.

Таким образом, БПК – количество кислорода в (мг), требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях, без доступа света, при 20°С, за определенный период в результате протекающих в воде биохимических процессов.

Ориентировочно принимают, что БПК₅ составляет около 70% БПК_{полн.}, но может составлять от 10 до 90% в зависимости от окисляющегося вещества.

Особенностью биохимического окисления органических веществ в воде является сопутствующий ему процесс нитрификации, искажающий характер потребления кислорода.



Рисунок 2 – Изменение характера потребления кислорода при нитрификации

Нитрификация протекает под воздействием особых нитрифицирующих бактерий – Nitrozomonas, Nitrobacter и др. Эти бактерии обеспечивают окисление азотсодержащих соединений, которые обычно присутствуют в загрязненных природных и некоторых сточных водах и тем самым способствуют превращению азота сначала из аммонийной в нитритную, а затем и нитратную формы.

Процесс нитрификации происходит и при инкубации пробы в кислородных склянках. Количество кислорода, пошедшее на нитрификацию, может в несколько раз превышать количество кислорода, требуемое для биохимического окисления органических углеродсодержащих соединений. Начало нитрификации можно зафиксировать по минимуму на графике суточных приращений БПК за период инкубации. Нитрификация начинается приблизительно на 7-е сутки инкубации (см. рисунок 2), поэтому при определении БПК за 10 и более суток необходимо вводить в пробу специальные вещества – ингибиторы, подавляющие жизнедеятельность нитрифицирующих бактерий, но не влияющие на обычную микрофлору (т.е. на бактерии – окислители органических соединений). В качестве ингибитора применяют тиомочевину (тиокарбамид), который вводят в пробу либо в разбавляющую воду в концентрации 0,5 мг/мл.

В то время как и природные, и хозяйственно-бытовые сточные воды содержат большое количество микроорганизмов, способных развиваться за счет содержащихся в

воде органических веществ, многие виды промышленных сточных вод стерильны или содержат микроорганизмы, которые не способны к аэробной переработке органических веществ. Однако микробы можно адаптировать (приспособить) к присутствию различных соединений, в том числе токсичных. Поэтому при анализе таких сточных вод (для них характерно, как правило, повышенное содержание органических веществ) обычно применяют разбавление водой, насыщенной кислородом и содержащей добавки адаптированных микроорганизмов. При определении БПКполн промышленных сточных вод предварительная адаптация микрофлоры имеет решающее значение для получения правильных результатов анализа, т.к. в состав таких вод часто входят вещества, которые сильно замедляют процесс биохимического окисления, а иногда оказывают токсическое действие на бактериальную микрофлору.

Для исследования различных промышленных сточных вод, которые трудно подвергаются биохимическому окислению, используемый метод может применяться в варианте определения «полного» БПК (БПКполн.).

Если в пробе очень много органических веществ, к ней добавляют разбавляющую воду. Для достижения максимальной точности анализа БПК анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой должна содержать такое количество кислорода, чтобы во время инкубационного периода произошло снижение его концентрации на 2 мг/л и более, причем остающаяся концентрация кислорода спустя 5 суток инкубации должна составлять не менее 3 мг/л. Если же содержание растворенного кислорода в воде недостаточно, то пробу воды предварительно аэрируют для насыщения кислородом воздуха. Наиболее правильным (точным) считается результат такого определения, при котором израсходовано около 50% первоначально присутствующего в пробе кислорода.

В поверхностных водах величина БПК₅ колеблется в пределах от 0,5 до 5,0 мг/л; она подвержена сезонным и суточным изменениям, которые, в основном, зависят от изменения температуры и от физиологической и биохимической активности микроорганизмов. Весьма значительны изменения БПК₅ природных водоемов при загрязнении сточными водами.

Норматив на БПКполн не должен превышать: для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования – 3 мг/л для водоемов культурно-бытового водопользования – 6 мг/л. Соответственно можно оценить предельно-допустимые значения БПК₅ для тех же водоемов, равные примерно 2 мг/л и 4 мг/л.

Следует отметить, что БПК сточных вод не характеризует полного количества органических веществ, содержащихся в сточных водах, т.к. часть из них не поддается окислению биохимическим методом, а часть веществ расходуется на прирост биомассы. Поэтому для определения полного количества кислорода, необходимого для окисления всех органических загрязнений сточных вод, применяют химические методы окисления, а именно: иодатную или бихроматную окисляемость.

Определение БПК в водах скляночным методом

Определение концентрации растворенного кислорода при анализе воды на БПК может выполняться различными методами. Наиболее распространен для определения растворенного кислорода при анализе БПК метод йодометрического титрования – метод Винклера (см. ЛР №6).

Поскольку анализ на БПК связан с определением растворенного кислорода, мешающее влияние на результат анализа могут оказывать те же примеси, которые оказывают мешающее влияние на определение растворенного кислорода (взвешенные и окрашенные вещества, биологически активные взвешенные вещества, восстановители и окислители). Следует отметить, что мешающее влияние указанные компоненты оказывают, как правило, в концентрациях, встречающихся только в сточных и загрязненных поверхностных водах.

Данный метод определения БПК предусматривает определение БПК₅ для относительно незагрязненных и обычно достаточно насыщенных кислородом природных поверхностных вод, поэтому аэрация проб, добавление разбавляющей воды и введение ингибиторов нитрификации не проводится. Используемый метод применим для арбитражного анализа поверхностных и сточных вод при содержании органических веществ, соответствующем потреблению кислорода на их окисление до 6 мг/л. Однако при *высоком содержании органических веществ* в воде необходимо применять разбавление пробы незагрязненной разбавляющей аэрированной водой.

Пробы для определения БПК₅ не консервируют. К исследованию приступают не позднее чем через 5 часов с момента отбора. При хранении проб при 3–4°C допускается проведение исследований через 12 часов.

Определение БПК₅ проводится в первоначальной или соответственно разбавленной пробе по разности между содержанием кислорода до и после инкубации в течение пяти суток без доступа кислорода и света.

Примечание. Для получения представительной пробы отбор проб воды проводят, по возможности, на удалении от берегов, дна, водных растений и т.п., которые могут быть источниками выделений в воду органических веществ или/и микроорганизмов.

Пробу воды аэрируют для насыщения кислородом воздуха не более чем за 15 мин. перед анализом. Перед аэрацией доводят температуру пробы до 20±1°C (нагревают или охлаждают). Для аэрации пробу помещают в стеклянный сосуд (колбу и т.п.) такой вместимости, чтобы аэрируемая проба занимала не более 1/3 объема сосуда, и встряхивают в течение 10 мин.

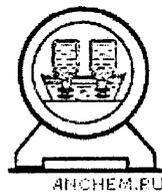
Для выполнения измерений отбирают пробы воды в кислородные склянки (не менее 3 шт.), как описано в методе определения растворенного кислорода.

В первой склянке сразу же фиксируют кислород (не позднее чем 15 мин после аэрации) и определяют концентрацию растворенного кислорода. Определение растворенного кислорода в воде проводят йодометрическим определением по Винклеру (см. ЛР №6).

Другие склянки – инкубационные (две или больше), их помещают в темноте в инкубатор через водяной затвор из чашки Петри, как показано на рисунке (это воспрепятствует контакту воды в склянке с воздухом).

Примечание. Инкубации желательно подвергнуть несколько проб, т.к. в случае получения ошибочных результатов (об этом можно судить по сходимости анализов проб) выполнить анализ повторно будет уже невозможно.

Выполняют инкубирование проб, непрерывно термостатируя их при температуре 20±1°C в течение 5 суток. По истечении 5 суток инкубации в склянках определяют



концентрацию остаточного растворенного кислорода методом Винклера как среднее арифметическое результатов по каждой инкубационной склянке.

Содержание кислорода в первоначальной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего периода инкубации таким, чтобы были обеспечены нормальные условия протекания аэробных биохимических процессов. Эти условия будут соблюдены, если анализируемая проба перед началом определения будет насыщена кислородом воздуха (приблизительно до 8–9 мг/л O_2 при 20°C) и если во время инкубации произойдет снижение концентрации кислорода на 2 мг/л или больше, но так, чтобы спустя пять суток она составляла не менее 2 мг/л O_2 .

Пробы с предполагаемым БПК₅ от 0 до 6 мг/л O_2 исследуют без разбавления. Пробы с предполагаемым БПК₅ выше 6 мг/л O_2 необходимо разбавлять. Если значение БПК₅ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например 1:1, 1:4, 1:9, то есть в 2, 5, 10 раз, соответственно.

Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доливать до метки разбавляющей водой. Точный объем пробы отмеривают пипеткой (до 50 см³) или цилиндром (более 50 см³).

Таблица 6 – Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении БПК₅

Предполагаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Объем пробы воды в 1 дм ³ смеси, см ³	Степень разбавления
5–12	500	2
10–30	200	5
20–60	100	10
40–120	50	20

Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20 +/- 1)°C и значение рН 6 – 8.

Если при определении БПК₅ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб. В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации БПК₅. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг/дм³.

Полученную поправку учитывают при расчете значения БПК₅ для разбавленной воды. При более высоком значении БПК₅ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны, и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение БПК₅.

Разбавляющая вода (готовится в день применения из дистиллированной воды, не содержащей меди, цинка, железа, хлора, хлорамина, органических веществ). К 1 л дистиллированной воды прибавляют по 1 мл следующих четырех растворов, приготовленных из расчета на 1 л дистиллированной воды из реактивов ч.д.а.:

- 1) фосфатно-буферный, рН 7,2 (8,5 г KH_2PO_4 ; 21,75 г K_2HPO_4 ; или 33,4 г $Na_2HPO_4 \times 7H_2O$ и 1,7 г NH_4Cl);
- 2) сульфат магния (22,5 г $MgSO_4 \times 7H_2O$);
- 3) хлорид кальция (27,6 безводного $CaCl_2$ или 56,4 г $CaCl_2 \times 6H_2O$);
- 4) хлорид железа (0,26 г $FeCl_3 \times 6H_2O$).

Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода находят по формуле:

$$C_x = (8,0 \cdot C_t \cdot V \cdot V_t \cdot 1000) / 250 \cdot (V - V_1),$$

где C_x – массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

C_t – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_t – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V – вместимость кислородной колбы, см³;

V_1 – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в колбу при фиксации растворенного кислорода, см³;

8,0 – масса миллиграмм – эквивалента кислорода, мг.

Расчет БПК₅ при определении без разбавления пробы:

$$\text{БПК}_5 = C_1 - C_2,$$

где C_1 – концентрация растворенного кислорода в первоначальной пробе, мг/л;

C_2 – средняя концентрация растворенного кислорода по истечению периода инкубации, мг/л.

Расчет БПК при определении с разбавлением пробы:

$$\text{БПК}_5 = (C_n - C_k) \times P - \text{БПК}_5 (P - 1),$$

где C_n – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм³;

C_k – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут. инкубации, мг/дм³;

БПК_5 – биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды, мг/дм³;

P – степень разбавления пробы.

За результат БПК₅ принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости.

ПРОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Результаты титрования при определении растворенного кислорода в воде

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация растворенного кислорода C_1 , мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				

Результаты титрования при определении растворенного кислорода в воде после 5 суток инкубации

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация растворенного кислорода C_2 , мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				

Результаты титрования при определении растворенного кислорода в разбавленной пробе воды

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация растворенного кислорода C _к , мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				

Результаты титрования при определении растворенного кислорода в разбавленной пробе воды после 5 суток инкубации

Титрование	Объем исследуемой воды, см ³	Объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Средний объем 0,1н Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация растворенного кислорода C _к , мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				

Расчет БПК₅ при определении без разбавления пробы:

БПК₅ =

Расчет БПК при определении с разбавлением пробы:

БПК₅ =

БПК₅ _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Что называется биохимическим потреблением кислорода (БПК) ? От чего оно зависит?
2. На чем основано определение БПК?
3. Что влияет на определение БПК в воде? Как оказывают влияние нитрифицирующие бактерии на определение БПК воды?
4. Какие существуют нормативы БПК природных вод?
5. На чем основано определение БПК в воде, какова его методика?

Лабораторная работа №8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Цель работы: ознакомиться с перманганатным методом определения окисляемости природных и питьевых вод.

Окисляемость воды является одним из важных химических показателей при санитарно-гигиенической оценке качества воды. Большой окисляемостью характеризуются воды, загрязненные хозяйственно-бытовыми и сточными водами. Окисляемость выражается в количестве миллиграммов кислорода в 1 л воды. Она вызывается присутствием в природных и сточных водах различного рода восстановителей как органического, так и минерального (неорганического) происхождения. К неорганическим восстановителям, находящимся в водах, относятся сероводород, соединения железа II, сульфиты, аммиак, нитриты и др.

В сточных водах окисляемость обусловлена в большей мере органическими веществами. В чистых природных водах она составляет 2-5 мг/л O₂, а более загрязненные речные и озерные воды обладают окисляемостью в 5-12 мг/л O₂.

Восстановительная способность органических веществ различна и зависит как от их природы, так и от условий, в которых протекают окислительно-восстановительные процессы. Поэтому величина окисляемости зависит не только от общего содержания органических веществ в воде, но и от условий ее определения.

Различают общую и частичную окисляемость. Она может быть определена перманганатным (с использованием перманганата калия) и бихроматным (с использованием бихромата калия) методами.

Частичную окисляемость определяют перманганатным методом. Перманганатным методом окисляются только сравнительно легко окисляющиеся вещества, но определение этим методом гораздо проще, он недостаточно точен, тем не менее его используют чаще.

В качестве окислителя при этом методе используют раствор перманганата калия, который в этом случае сам является индикатором.

При окислении всех веществ, содержащихся в исследуемой пробе, одна избыточная капля раствора вызывает появление розовой окраски.

При небольшом содержании хлоридов окисляемость определяют в кислой среде. Окисление перманганатом калия происходит по следующей схеме:



При большом содержании хлоридов (выше 300 мг/л) окисляемость определяют в щелочной среде.

При наличии в воде значительных количеств минеральных восстановителей (солей двухвалентного железа, сероводорода и др.), окисляющихся перманганатом калия, надо в отдельной пробе на холоде оттитровать перманганатом калия эти соединения и израсходованный объем раствора перманганата калия вычесть из общего объема, пошедшего на определение окисляемости воды.

Более полное окисление органических соединений достигается при использовании бихромата калия. Окисляемость, определенную дихроматным методом, называют химическим потреблением кислорода (ХПК). Недостатком этого метода является применение сульфата серебра, так как некоторые вещества в отсутствие этого соединения не окисляются.

ХПК определяют дихроматным методом, при котором учитываются все загрязняющие вещества, содержащиеся в воде. При окислении их весь углерод превращается в CO_2 , азот – в азотную кислоту, сера – в серную, фосфор – в фосфорную.

Разность между общей и частичной окисляемостью определяет содержание в воде стойких органических веществ.

Установка поправочного коэффициента к раствору перманганата калия

В коническую колбу наливают 100 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ 0,01н раствора щавелевой кислоты и 5 см³ раствора серной кислоты (1:3). Смесь нагревают до кипения, слегка охлаждают (до 80–90°С) и титруют 0,01н раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски. Поправочный коэффициент (К) для приведения концентрации раствора перманганата калия точно к 0,01 моль/дм³ эквивалента рассчитывают по формуле:

$$K = 10 / V,$$

где 10 – объем 0,01н раствора щавелевой кислоты, см³;

V – объем 0,01н раствора перманганата калия, см³.

Определение перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод

В колбу помещают 100 см³ хорошо перемешанной пробы (при необходимости разбавленной дистиллированной водой до 100 см³), несколько капилляров или стеклянных шариков, приливают 5 см³ разбавленной серной кислоты (1:3) и 10 см³ 0,01 н раствора перманганата калия из бюретки. Смесь нагревают так, чтобы она закипела не позднее чем через 5 минут, и кипятят 10±2 мин, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, то определение надо повторить, разбавив исследуемую воду. К горячему раствору (80–90°С) прибавляют 10 см³ 0,01н раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую смесь титруют 0,01н раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Если при титровании пробы расходуется перманганата калия более 60 % от добавленного количества, т.е. если при обратном титровании израсходовано более 7 см³ раствора титранта, то пробу разбавляют и повторяют определение.

Если при анализе предварительно разбавленной пробы на титрование расходуется менее 2 см³ раствора перманганата калия, то определение повторяют с менее разбавленной или неразбавленной пробой.

Одновременно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды и обрабатывают ее так же, как анализируемую воду. Расход раствора перманганата калия при холостом определении не должен превышать 0,5 см³. В противном случае проводят дополнительную очистку используемой дистиллированной воды и посуды.

Величину перманганатной окисляемости, выраженную в мг(О₂)/дм³, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0.01 \cdot 8 \cdot 1000 \cdot K_p}{V}$$

где V₁ – объем раствора перманганата калия (0,01 моль/дм³ эквивалента), израсходованного на титрование исследуемой пробы, см³;

V₂ – объем раствора перманганата калия (0,01 моль/дм³ эквивалента), израсходованного на титрование холостой пробы, см³;

K – поправочный коэффициент к раствору перманганата калия;

V – объем пробы, взятой для анализа (100), см³;

K_p – коэффициент разбавления пробы;

8 – эквивалент кислорода.

Если поправочный коэффициент к титру перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его можно не учитывать.

Результаты количественного анализа в протоколе анализа представляют в следующем виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг(О}_2\text{)/дм}^3 \text{ (} P = 0,95\text{)},$$

где Δ = 0,01×δ×X, δ – значения показателя точности (приведены в таблице 3).

Таблица 7 – Значение показателя точности измерений при перманганатной окисляемости воды

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), ± δ, %
от 0,25 до 2,0 вкл.	20
св. 2,0 до 100 вкл.	10

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Расчет поправочного коэффициента:

$K =$

Результаты титрования при определении окисляемости воды

Титрование	Объем пробы, см ³	Объем 0,01н КМпО ₄ , см ³	Средний объем 0,01н КМпО ₄ , см ³	Окисляемость воды X, мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				
Холостой опыт				

Окисляемость воды _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Физический смысл окисляемости воды.
2. Виды окисляемости воды.
3. В чем сущность перманганатной окисляемости воды?
4. Нормативы окисляемости питьевых, природных и сточных вод.
5. Как определяют перманганатную окисляемость воды?

Лабораторная работа №9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы: ознакомиться с дихроматным методом определения ХПК природных и сточных вод.

Установление точной концентрации раствора соли Мора

В колбу со шлифом установки для определения ХПК вносят с помощью пипетки вместимостью 10 см³ отмеренный объем 0,025 н раствора бихромата калия, переносят в коническую колбу, добавляют 180 см³ дистиллированной воды и 20 см³ концентрированной серной кислоты.

После охлаждения добавляют в пробу 3–4 капли индикатора ферроина или 10 капель раствора N-фенилантрапиновой кислоты и титруют раствором соли Мора с концентрацией 0,025н до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантрапиновой кислоты.

Титрование повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см³ за результат принимают среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³.

Точную концентрацию раствора соли Мора находят по формуле:

$$C_m = C_6 \cdot V_6 / V_m,$$

где C_m – эквивалентная концентрация раствора соли Мора, моль/дм³ экв;

Сб – эквивалентная концентрация раствора бихромата калия, моль/дм³ экв;

Vб – объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см³;

Vм – объем раствора соли Мора, пошедший на титрование см³.

Определения ХПК природных и сточных вод

Если концентрация хлоридов в пробе анализируемой воды составляет менее 300 мг/дм³, в колбу со шлифом установки для определения ХПК вносят с помощью пипетки 20 см³ воды (или аликвоту, доведенную дистиллированной водой до 20 см³), добавляют 10,0 см³ 0,025 н раствора бихромата калия и 30 см³ раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте. Для равномерного кипения в колбу бросают 2–3 капилляра, накрывают воронкой и доводят до кипения содержимое.

После охлаждения в раствор добавляют 3–4 капли раствора ферроина (или 10 капель раствора фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток непрореагировавшего бихромата калия 0,025н раствором соли Мора до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты.

Аналогичным образом проводят холостой опыт с 20 см³ дистиллированной воды.

Величину ХПК (бихроматной окисляемости) анализируемой пробы воды X находят по формуле:

$$X = \frac{8,0 \cdot (V_{\text{мб}} - V_{\text{мх}}) \cdot C_{\text{м}} \cdot 1000}{V},$$

где V_{мх} – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см³; V_{мб} – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробы воды, см³; C_м – эквивалентная концентрация раствора соли Мора, моль/дм³ экв; V – объем пробы воды, взятый для определения, см³; 8,0 – масса миллиграмм-эквивалента кислорода, мг.

Если величина ХПК в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (80 мг/дм³), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы величина ХПК входила в регламентированный диапазон, и выполняют определение в присутствии сульфата ртути.

В этом случае величину ХПК в анализируемой пробе воды X находят по формуле:

$$X = X_v \frac{V_v}{V},$$

где X_v – величина ХПК в разбавленной пробе воды, мг/дм³;

V_v – объем пробы воды после разбавления, см³;

V – объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления, см³.

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Расчет точной концентрации соли Мора:

C_м =

Результаты титрования при определении ХПК

Титрование	Объем пробы, см ³	Объем 0,025н K ₂ Cr ₂ O ₇ , см ³	Средний объем 0,025н K ₂ Cr ₂ O ₇ , см ³	ХПК, мг/дм ³
1-е титрование				
2-е титрование				
3-е титрование				
Холостой опыт				

ХПК воды _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Физический смысл ХПК.
2. Что характеризует дихроматная окисляемость?
3. Методы определения ХПК?
4. Какова методика определения дихроматной окисляемости (ХПК)?
5. Мешающие влияния для определения ХПК.

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА

Цель работы: ознакомиться с фотометрической методикой определения содержания железа в воде.

Железо(III) как элемент с неполностью заполненным электронным уровнем обладает хромоформным действием, поэтому для его определения можно использовать неокрашенные реагенты, к числу которых относится сульфосалициловая кислота. Окраска сульфосалицилата железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на орбитали, локализованные на атоме металла.

Содержание железа определяют фотометрическим методом. Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота или ее натриевая соль образуют с солями железа окрашенные комплексные соединения, причем в слабнокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание). При $pH = 3$ образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ($\epsilon = 1600$). При $pH = 4 - 9$ образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет.

В щелочной среде происходит образование комплексных анионов с солями железа (II) и железа (III) – трисульфосалицилата железа. При $pH = 9 - 11,5$ образуется желтое комплексное соединение состава 1 : 3 ($\lambda_{max} = 416$ нм, $\epsilon = 4000$). При $pH=12$ комплекс разлагается с выделением гидроксида железа. Однако в аммиачной среде Fe(II) легко окисляется до Fe(III), поэтому в этих условиях можно определять суммарное содержание железа.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³.

Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в таблице 8. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Рабочий раствор железозаммонийных квасцов готовится в день анализа разбавлением основного раствора в 10 раз.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Таблица 8 – Состав и количество образцов для градуировки при анализе железа

Номер образца	Массовая концентрация ионов железа в градуировочных растворах в мг/дм ³	Аликвотная часть раствора (см ³), помещаемая в мерную колбу на 100 см ³	
		Рабочий раствор с концентрацией 10 мг/дм ³ (градуиров. график 1)	Основной раствор с концентрацией 100 мг/дм ³ (градуиров. график 2)
1	0.00	0.00	–
2	0.10	1.00	–
3	0.25	2.50	–
4	0.50	5.00	–
5	0.75	7.50	–
6	1.00	10.00	1.00
7	2.50	–	2.50
8	5.00	–	5.00
9	7.50	–	7.50
10	10.00	–	10.00

Полученные растворы как в ходе анализа (на содержание общего железа или Fe³⁺). Оптическую плотность раствора измеряют при λ 425 нм для железа общего и при λ 500 нм для Fe³⁺ против холостого раствора, полученного со 100 см³ дистиллированной воды (раствор 1).

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм³.

Определение содержания массовой концентрации общего железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) в природных и сточных водах

Для устранения мешающего влияния органических веществ пробу озолют. При озолении отобранную пробу воды (100 см³ или менее) выпаривают с 2,0 и 5,0 см³ концентрированной серной и азотной кислоты соответственно до появления густого белого дыма, после чего выпаривание прекращают. Остаток в чашке растворяют добавлением 5 см³ теплой разбавленной (1:9) азотной кислоты, фильтруют (в случае необходимости), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Фильтр промывают 2 – 5 см³ дистиллированной воды, присоединяют ее к фильтрату, доводят дистиллированной водой до ≈ половины объема колбы и проводят определение железа.

Если в обработке пробы нет необходимости, то к отобранному объему (100 см³ и менее) добавляют 0,5 см³ азотной кислоты концентрированной и упаривают раствор до 1/3 объема.

К полученному раствору с концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³ приливают раствор аммиака (1:1) до pH раствора 7 – 8 (по индикаторной бумаге), приливают 2,0 см³ аммония хлористого, 2,0 см³ 20%-го раствора сульфосалициловой кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой. *Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин. до развития окраски.* Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны λ = 425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание общего железа.

Определение железа (Fe³⁺) в природных и сточных водах

Определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу не обрабатывали с целью разрушения органических компонентов и не кипятили, т.к. при этом железо(2+) окисляется до железа(3+).

Пробу объемом 10,0 – 80,0 см³ в зависимости от концентрации помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, нейтрализуют раствором аммиака или соляной кислоты до pH 3–5 по индикаторной бумаге, прибавляют 2 см³ 20% сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин. до полного развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda = 500$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм по отношению к холостому раствору, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По градуировочному графику находят содержание железа общего.

Расчет концентрации железа

Содержание железа рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot 100/V,$$

где X – содержание железа, мг/дм³; C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 100 – объем, до которого была разбавлена проба, см³; V – объем, взятый для анализа, см³.

За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 .

$$X_{cp} = (X_1 + X_2)/2$$

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Результаты измерений оптической плотности растворов

Проба	Концентрация	Оптическая плотность			Расхождение между параллельными определениями	
		1-е изм	2-е изм	среднее	фактическое	допустимое
1	2	3	4	5	6	7

Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации компонента по стандартным растворам: по оси ординат – значения оптической плотности, по оси абсцисс – величина концентрации вещества в мг/дм³.

Расчет концентрации компонента X в пробе:

$X =$

Концентрация железа _____

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность фотометрических методов анализа?
2. На чем основано определение концентрации железа фотометрическим методом?
3. Какова методика определения содержания железа в воде?
4. Какие существуют нормативы концентрации железа в воде?

Лабораторная работа №11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы: ознакомление с процессом гидролиза различных типов солей, измерение pH растворов солей, изучение влияния разбавления раствора соли на смещение равновесия процесса гидролиза.

В водных растворах осуществляется реакция взаимодействия между ионами соли и водой. В результате этого взаимодействия один из ионов воды (H^+ или OH^-) связывается ионом соли в слабодиссоциирующую частицу или труднорастворимое вещество, а другой ион воды накапливается в растворе, сообщая ему кислую или щелочную реакцию. Процесс обменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды (изменяется pH среды), называется гидролизом (от греческих слов «гидро» – вода и «лизис» – разложение).

Смещение равновесия в реакции гидролиза обнаруживается как с помощью индикаторов – веществ, приобретающих окраску в определенной среде, так и электрометрическим методом (с помощью pH-метра).

Если среда нейтральная, значит, в растворе данной соли равновесие диссоциации воды не смещено, т.е. соль гидролизу не подвергается.

Если среда кислая, значит, в растворе соли образуется избыток ионов водорода, т.е. протекает гидролиз по катиону. Катион связывает гидроксид-ионы воды, а ионы H^+ накапливаются в растворе, придавая среде кислый характер.

Если среда щелочная, значит, в растворе соли образуется избыток гидроксид-ионов OH^- , т.е. протекает гидролиз по аниону. Анион связывает ионы H^+ , а ионы OH^- накапливаются в растворе, придавая среде щелочной характер.

На интенсивность процесса гидролиза влияют сила кислоты или основания, образующих соль, процесс разбавления раствора, температура.

Гидролиз является обратимым процессом, на смещение равновесия которого влияют изменение концентрации соли, температура, изменение концентрации продуктов гидролиза, подкисление или подщелачивание раствора соли. Так, уменьшение концентрации несвязанных ионов H^+ или OH^- приводит к смещению равновесия в сторону их накопления, т.е. усилению гидролиза.

Лабораторная работа включает в себя следующие разделы:

1. Расчетную часть, которая и является допуском к работе.
2. Экспериментальную часть, включающую приготовление раствора требуемой концентрации, инструментальные замеры соответствующих показателей на приборе.
3. Сравнение результатов эксперимента с предварительными теоретическими расчетами.
4. Отчет о работе.

1. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

До выполнения экспериментальной части работы необходимо ознакомиться с теорией процессов гидролиза и выполнить расчетные задания по теме по номеру варианта таблицы 1. Результаты расчетов сравниваются с результатами экспериментальных данных.

ЗАДАНИЯ

1. Написать уравнение гидролиза соли А (если он возможен) в ионном и молекулярном виде.
2. Рассчитать pH растворов соли А концентраций M_1 и M_2 .
3. Сделать вывод о влиянии разбавления раствора на сдвиг равновесия процесса гидролиза.

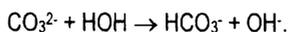
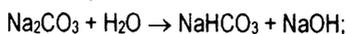
Исходные данные для расчета по вариантам представлены в таблице 9.

ПРИМЕР РАСЧЕТА

Рассчитать pH 0,01 М раствора соли Na_2CO_3 .

Решение

Уравнение гидролиза соли по I ступени:



Расчет константы гидролиза соли концентрации 0,01 М:

$$K_{\Gamma} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$K_r = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д,Н}_2\text{CO}_3}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д,Н}_2\text{CO}_3}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,01}{5,6 \cdot 10^{-11}}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-3}} = 7,7 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 12 - \lg 7,7 = 11,3$$

Аналогично рассчитать pH раствора соли другой концентрации и, сравнив полученные значения, сделать вывод о направлении смещения равновесия при разбавлении раствора.

Таблица 9 – Варианты заданий

№ в-та	Исходные данные		Справочные данные		
	Соль А, формула	Концентрация М, моль/л		Формула электролита	Числовые значения констант диссоциации при t 25°C
M ₁		M ₂			
1	K ₂ CO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
2	CH ₃ COONa	0,1	0,001	CH ₃ COOH	K=1,75·10 ⁻⁵
3	NH ₄ Cl	0,1	0,001	NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵
4	Na ₂ CO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
5	NaHCO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
6	CH ₃ COONa	0,1	0,01	CH ₃ COOH	K=1,75·10 ⁻⁵
7	NH ₄ Cl	0,1	0,01	NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵
8	Na ₂ SO ₃	0,1	0,001	H ₂ SO ₃	K ₁ =1,7·10 ⁻² ; K ₂ =6,2·10 ⁻⁸
9	Na ₂ SO ₃	0,1	0,01	H ₂ SO ₃	K ₁ =1,7·10 ⁻² ; K ₂ =6,2·10 ⁻⁸
10	Na ₂ CO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
11	NaHCO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
12	NH ₄ Cl	0,1	0,01	NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵
13	K ₂ CO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ ; K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹
14	K ₂ S	0,1	0,01	H ₂ S	K ₁ =6,0·10 ⁻⁸ ; K ₂ =1,0·10 ⁻¹⁴
15	AlCl ₃	0,1	0,001	Al(OH) ₃	K=4,1·10 ⁻¹²

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение pH раствора соли производится электрометрическим методом с помощью pH-метра Наппа.

Электрометрический метод определения pH основан на измерении электродвижущей силы гальванической цепи, составленной из двух электродов, одним из которых является электрод с известным потенциалом, или стандартный электрод, или электрод сравнения, а вторым – электрод, величина потенциала которого зависит от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

Выполнение эксперимента производится в следующем порядке:

1. Приготовить раствор соли А заданной по номеру варианта концентрации M₂ из раствора соли с исходной концентрацией M₁.

Для этого в мерную колбу на 50 мл внести пипеткой необходимое количество исходного раствора соли с концентрацией 0,1 М, а, именно, – 5 мл, если требуется разбавле-

ние в 10 раз, и 0,5 мл, если требуется разбавление в 100 раз. Долить в раствор до метки дистиллированную воду, перемешать содержимое колбы.

2. Измерить pH исходного и разбавленного растворов соли на pH-метре. Перед началом измерений электроды должны быть опущены в дистиллированную воду.

Выполнение измерений производится в следующем порядке:

2.1. Вынуть электроды из стакана с дистиллированной водой, промокнуть их фильтровальной бумагой и опустить в стакан с исследуемым раствором на глубину не менее 20 мм.

2.2. Включить прибор кратким (0,5 сек) нажатием клавиши вкл/выкл.

2.3. На дисплее высвечиваются обозначения T и pH и вскоре появляются значения этих параметров.

2.4. Вынуть электроды из раствора, осторожно «полоснуть» в дистиллированной воде, промокнуть фильтровальной бумагой и опустить в следующий исследуемый раствор и провести определение pH.

2.5. Перед выключением прибора электроды промыть дистиллированной водой. Выключить прибор нажатием клавиши вкл/выкл.

ПОТОКОЛ

Исследовались следующие свойства воды: _____

Таблица 1 – Результаты изучения pH растворов электролитов

№ варианта	№ измерения	Соль А		Значение pH		Концентрация ионов, моль/л			
		Формула	Концентрация M, моль/л	Экспериментальное	Расчетное	Экспериментальная		Расчетная	
						[H ⁺]	[OH ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]

Заключение _____

Контрольные вопросы:

1. Что называется гидролизом солей? Что является причиной гидролиза?
2. Как протекает гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой? pH раствора таких солей.
3. Как протекает гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой? pH раствора таких солей.
4. Как протекает гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой? pH раствора таких солей.
5. В каких случаях протекает необратимый гидролиз? Привести примеры.
6. Какие существуют количественные характеристики гидролиза солей?
7. Что называется степенью гидролиза? От каких факторов она зависит?

Приложение А

Потенциометрический метод определения pH водных растворов

Определение проводится по инструкции эксплуатации к прибору потенциометру (pH-метру). Общие этапы работы следующие: перед включением прибора проверяют его «механический ноль», при необходимости его корректируют. Включают pH-метр, после прогрева корректируют «электрический ноль». Затем проверяют и устанавливают шкалу по 2–3 буферным растворам с известным значением pH. Для этого стаканчик с буферным раствором помещают под электроды так, чтобы раствор полностью покрывал шарик стеклянного электрода. Нижний конец электрода сравнения (или каломельного электрода) должен быть ниже шарика стеклянного электрода.

На поверхности шарика не должно быть пузырьков воздуха. Измеряют pH буферного раствора, спустя 2–3 мин. повторяют измерение. Если оба значения совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к коррекции шкалы в соответствии с инструкцией. Затем аналогично поступают и с другими буферными растворами. Электрод между измерениями тщательно ополаскивают дистиллированной водой, снимают капли ее чистой фильтровальной бумагой и ополаскивают 2 раза небольшими порциями нового буферного раствора. После проверки и коррекции прибора, электроды и стаканчик тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Наливают в стакан анализируемую воду и измеряют pH 2–3 раза с интервалом 2–3 мин. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми. Если исследуемая вода имеет низкую температуру (около 0°C), то она должна быть нагрета до комнатной, иначе показания pH-метра будут плыть, пока не установится комнатная температура.

Порядок работы на спектрофотометре ПЭ-5300В

1. Включите спектрофотометр нажатием клавиши (I/O), находящейся на задней панели спектрофотометра. Дайте спектрофотометру прогреться 20 минут.
2. Выберите нужную длину волны, поворачивая ручку ДЛИНА ВОЛНЫ.
3. Для измерения оптической плотности выберите режим А, нажимая кнопку режим до тех пор, пока не загорится светодиод у соответствующей надписи (А).
4. Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с раствором сравнения. Нажмите кнопку Δ (0A/100%T). Подождите несколько секунд, пока на дисплее не появится 0,000A. Если это не так, повторите данный шаг еще раз.
5. Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с исследуемым раствором в рабочую зону. Снимите показания оптической плотности, которые можно наблюдать на цифровом индикаторе.
6. Если необходимо промерить на той же длине волны еще несколько растворов, то можно извлечь из кюветодержателя измеренную кювету, установить на ее место дополнительную кювету с исследуемым раствором и проводить измерения каждый раз, предварительно повторяя п. 4.
7. Откройте крышку кюветного отделения и выньте кюветы с пробой и кювету сравнения. Если необходимо протестировать ту же пробу, но с другой длиной волны, повторите шаги 2-7 для каждой требуемой длины волны.

Приложение Б

Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды согласно СанПиН 10-124 РБ 99

Таблица Б.1 – Обобщенные показатели и содержание вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах РБ

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно-допустимые концентрации (ГДК), не более	Показатель вредности ¹⁾	Класс опасности
Обобщенные показатели				
Водородный показатель	единицы рН	в пределах 6-9		
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000(1500) ₂₎		
Жесткость общая	ммоль/л	7,0(10) ₂₎		
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0		
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1		
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5		
Фенольный индекс	мг/л	0,25		
Неорганические вещества				
Алюминий(Al ³⁺)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Барий(Ba ²⁺)	мг/л	0,1	с.-т.	2
Бериллий(Be ²⁺)	мг/л	0,0002	с.-т.	1
Бор(B)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Железо(Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0) ₂₎ орг	3	
Кадмий(Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2
Марганец(Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5) ₂₎	орг.	3
Медь(Cu, суммарно)	мг/л	1,0	орг.	3
Молибден(Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т.	2
Мышьяк(As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т.	2
Никель(Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т.	3
Нитраты(по NO ₃ ⁻)	мг/л	45	орг.	3
Ртуть(Hg, суммарно)	мг/л	0,0005	с.-т.	1
Свинец(Pb, суммарно)	мг/л	0,03	с.-т.	2
Селен(Se, суммарно)	мг/л	0,01	с.-т.	2
Стронций(Sr ²⁺)	мг/л	7,0	с.-т.	2
Сульфаты(SO ₄ ²⁻)	мг/л	500	орг.	4
Фториды(F ⁻)	мг/л			
для климатических районов				
- I и II	- I и II	- I и II	- I и II	- I и II
- III	- III	- III	- III	- III
Хлориды(Cl ⁻)	мг/л	350	орг.	4
Хром(Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05	с.-т.	3
Цианиды(CN ⁻)		0,035	с.-т.	2
Цинк(Zn ²⁺)		5,0	орг.	3
Органические вещества				
γ-ГХЦГ (линдан)		0,002 ₃₎	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)		0,002 ₃₎	с.-т.	2
2,4-Д		0,03 ₃₎	с.-т.	2

Таблица Б.2 – Нормативы принятые в соответствии с рекомендациями ВОЗ

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно-допустимые концентрации (ПДК), не более	Показатель вредности ¹⁾	Класс опасности
Хлор ¹⁾	мг/л			
-остаточный свободный	мг/л	в пределах 0,3-0,5	орг.	3
-остаточный связанный	мг/л	в пределах 0,8-1,2	орг.	3
Хлороформ (при хлорировании воды)	мг/л	0,2 ²⁾	с.-т.	2
Озон остаточный ³⁾	мг/л	0,3	орг.	
Формальдегид (при озонировании воды)	мг/л	0,05	с.-т.	2
Полиакриламид	мг/л	2,0	с.-т.	2
Активированная кремнекислота (по Si)	мг/л	10	с.-т.	2
Полифосфаты (по PO ₄ ³⁻)	мг/л	3,5	орг.	3
Остаточные количества алюминий- и железосодержащих коагулянтов	мг/л	см. показатели «Алюминий», «железо» таблицы 2		

Таблица Б.3 – Нормативы органолептических свойств воды

Показатели	Единицы измерения	Нормативы, не более
Запах	баллы	2
Привкус	баллы	2
Цветность	градусы	20(35)
Мутность	ЕМФ (единицы мутности по формазину) или мг/л (по коалину)	2,6(3,5) 1,5(2)

Примечание:

Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология: учеб. пособие для вузов / Н.Ф. Возная. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1979. – 342 с.
2. Вехотко, Т.И. Химия и микробиология природных и сточных вод. Ч. I: Общие свойства воды и водных растворов: учебное пособие / Т.И. Вехотко, Л.И. Ильменкова. – Л.: ЛПИИЖТ, 1977. – 328 с.
3. Таубе, П.Р. Химия и микробиология воды: учеб. для студентов вузов / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
4. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. д-ра хим. наук Ю.Ю. Лурье. – Издание 2-е, исправленное. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
5. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости: ГОСТ 4151-72. – Введ. 01.01.1974. – М.: Государственный Комитет СССР по стандартам, 1988. – 8 с.
6. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом: ПНД Ф 14.1:2.95-97. – Введ. 11.03.1997. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 2004. – 13 с.
7. Межгосударственный стандарт. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора: ГОСТ 18190-72. – Введ. 01.01.1974. – М.: Стандартинформ, 2009. – 6 с.
8. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом: ПНД Ф 14.1:2.4.154-99 – Введ. 04.06.04. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по экологии, 2004. – 9 с.
9. Количественный химический анализ вод. МВИ концентрации железа (III) и железа общего в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой: МВИ № 2.1.10.2.; 2.2.16.1.
10. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности: ГОСТ 3351-74. – Введ. 01.07.1975. – М.: Государственный Комитет СССР по стандартам, 1988. – 11 с.
11. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений свободной и общей щелочности в природных и сточных водах методом потенциометрического титрования: ПНД Ф 14.1:2.242-07. – Введ. 15.02.07. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2007. – 9 с.
12. Новиков, Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина; под ред. А.П. Шицковой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

Учебное издание

Составитель: Кириченко Лариса Александровна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по курсу

«Химия воды и микробиология»

раздел «Химия воды»

для студентов специальности

1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»

Ответственный за выпуск: Кириченко Л.А.

Редактор: Боровикова Е.А.

Компьютерная верстка: Кармаш Е.Л.

Корректор: Никитчик Е.В.

Подписано к печати 09.02.2015 г. Формат 60×84 1/16. Бумага «Снегурочка».

Усл. печ. л. 3,02. Уч.-изд. л. 3,25. Тираж 75 экз. Заказ № 238.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Брестский государственный технический университет».
224017, г. Брест, ул. Московская, 267.