

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Н. В. ЧИБИСОВА**

**ПРАКТИКУМ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Учебное пособие**

Калининград  
1999

УДК 574:54

Чибисова Н.В. Практикум по экологической химии: Учебное пособие / Калинингр. ун-т. - Калининград 1999. - 94 с.

Учебное пособие посвящено химическим аспектам загрязнения окружающей среды. В практикум включены методики определения основных показателей загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы, используемых при мониторинге, а также раздел по очистке сточных вод. В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы и задачи по экологической химии. Практикум является второй частью учебного пособия «Экологическая химия».

Предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей, химических и других естественных специальностей вузов; будет полезно преподавателям и учащимся средних учебных заведений, интересующихся химией окружающей среды и проблемами химико-экологического образования.

Рецензент: зав. каф. ихтиологии и экологии КГТУ, д-р биол. наук, профессор В.А. Шкицкий.

Печатается по решению редакционно-издательского Совета Калининградского государственного университета.

## ВВЕДЕНИЕ

Защите окружающей среды от возрастающей антропогенной нагрузки в настоящее время уделяется все большее внимание во всем мире. Развитие промышленности, в том числе и химической, увеличение добычи ископаемого сырья, расширение использования транспорта сопровождается поступлением в окружающую среду больших количеств различных загрязняющих веществ.

Сильное загрязнение окружающей среды (воды, воздуха, почвы) приводят к возникновению неблагоприятных последствий: нарушению нормальной жизнедеятельности биосферы, изменению климата, исчезновению многих видов растений и животных, ухудшению здоровья населения.

Для предотвращения или снижения загрязнения в нашей стране и за рубежом издаются природоохранные законы и проводятся различные мероприятия - технологические, санитарно-технические, технические, правовые, медицинские и т.п. В основе всех мероприятий лежит контроль за содержанием вредных веществ, который регламентируется санитарно-гигиеническими нормативами - ПДК. Контроль необходим для получения информации об уровне загрязнения, а также об источниках выбросов, причинах и факторах, определяющих загрязнение. Полученные данные позволяют выбирать или проводить защитные, оздоровительные мероприятия и следить за их выполнением.

В настоящее время отмечается быстрое развитие новых методов определения токсических веществ в окружающей среде, которое позволило более детально изучить процессы загрязнения биосферы и физико-химические процессы трансформации веществ. К качеству контроля предъявляются требования надежности и точности. Кроме того, применяемые методы должны быть достаточно чувствительны и избирательны. Независимо от техники выполнения надежность результатов анализа зависит от учета возможных химических, фотохимических и биохимических превращений загрязняющих веществ в разных средах, а также возможности миграции их из одной среды в другую. Данные о загрязнении одной среды должны увязываться с данными о загрязнении другой среды.

В настоящем пособии представлены четыре раздела, посвященные методам определения некоторых нормируемых компонентов атмосферного воздуха, воды и почвы, которые возможно осуществить в условиях учебных лабораторий. Кроме того, некоторые методики могут быть использованы для научно-исследовательской работы школьников и в полевых условиях.

Контрольные вопросы и задачи по экологической химии окружающей среды предназначены для лучшего усвоения учебного материала и обобщения полученных знаний по каждому из разделов.

В приложении к пособию приведен краткий перечень ПДК основных загрязняющих веществ в воздухе населенных мест и водных объектах.

## I. Экологическая химия атмосферы.

### 1.1. Отбор проб воздуха.

Ответственным этапом санитарно-химического анализа воздуха является отбор пробы. От правильного отбора зависит получаемый результат.

Правильность отбора пробы определяется не только тщательностью технического выполнения операции, но и учетом ряда важных факторов, например, агрегатного состояния вещества в момент отбора пробы, физико-химических свойств улавливаемой смеси, соответствия скорости и отбираемого объема воздуха составу поглотительного раствора и чувствительности применяемой реакции.

Для атмосферного воздуха установлено, что наиболее достоверные данные, отражающие загрязнение воздуха газами и пылью, достигаются при непродолжительном отборе пробы (Э. В. Рихтер, 1973). В этом случае фиксируются с достаточной точностью максимальные концентрации, представляющие наибольший интерес с экологической точки зрения.

При исследовании атмосферного воздуха на расстоянии до 3 км от источника загрязнения, пробу рекомендуется отбирать жидкостным поглотителем Рихтера модели 7Р в течение 4-5 минут, со скоростью аспирации 20 л/мин. На расстоянии до 10 км - в течение 2-3 минут поглотительным прибором 10Р, со скоростью аспирации 50 л/мин.

Техника отбора проб, следуя запросом промышленной гигиены и тесно связанная с применяемым методом анализа, непрерывно видоизменяется. Совершенствуется аппаратура для отбора проб: поглотительные приборы, воздухозаборные устройства, наблюдается стремление к замене жидких поглотительных сред твердыми сорбентами, обладающими большой активной поверхностью.

Санитарно-химический контроль атмосферного воздуха к настоящему времени предусматривает отбор разовых и среднесуточных проб, что находит отражение, как в способах отбора, так и в применяемой для этой цели аппаратуре.

Для широкого диапазона скоростей аспирации воздуха к настоящему времени разработаны следующие модели поглотительного прибора Рихтера (табл. 1.1, рис. 1):

*Таблица 1.1.*

**Скорость аспирации воздуха различными типами моделей прибора Рихтера.**

Тип модели	Пределы скорости аспирации воздуха, л/мин
1Р	0,5 - 5
3Р	1-15
7Р	2-20
10Р	2-50
12Р	3-100

Модернизирован поглотительный прибор Зайцева, широко применяемый в анализе воздушной среды. Оптимальная скорость аспирации через этот прибор составляла, как известно, 0,5 л/мин. В целях повышения скорости аспирации до 3 л/мин изменена конструкция прибора. Размеры модернизированного поглотительного прибора Зайцева приведены на рис. 2.

Быстрым и эффективным способом отбора проб является аспирация воздуха через «кипящий» псевдоожиженный слой сорбента, небольшое сопротивление которого позволяет

доводить скорость аспирации до 20 л/мин. Для этого предложены поглотительные приборы, изображенные на рис. 3.

Точность химического анализа атмосферных загрязнений в значительной степени зависит от правильности измерения расхода воздуха, проходящего через поглотительный прибор.

Наиболее распространенными расходомерами при анализе атмосферного воздуха являются ротаметры с различной формой поплавка. Проверка градуировки ротаметров для снижения систематических и случайных погрешностей при отборе проб воздуха, производится следующим образом. Собирают установку по рис. 4.

Газовую пипетку на 0,5-1 л предварительно калибруют весовым способом или с использованием мерной колбы. Отметки ставят на уровнях: 0; 0,5; 1 л. При измерении расходов менее 1 л/мин вместо пипетки применяют мерную бюретку на 100-200 мл. Резиновую грушу на 10-25 мл заполняют 5-10 % раствором любого моющего средства. В поглотительный прибор наливают 6 мл дистиллированной воды, присоединяют его к тройнику, включают электроаспиратор и, сжимая грушу, выдавливают немного раствора до уровня разветвления тройника. Образующиеся мыльные пленки увлекаются потоком воздуха в пипетку.

Устанавливают на ротаметре заданную скорость и по секундомеру отмечают время прохождения мыльной пленкой расстояния от метки до метки. Расходы на остальных ротаметрах в это время должны соответствовать примерно двум третям их шкал. На основании полученных данных вычисляют действительных расход воздуха.

Основные поверяемые интервалы для различных ротаметров приведены в таблице 1.2:

*Таблица 1.2.*

**Поверяемые интервалы ротаметров.**

Шкала ротаметра, л/мин	Поверяемые интервалы, л/мин
0-1	0,25; 0,5; 1,0
0-2	0,25; 0,5; 1,0; 2,0
0-3	0,5; 1,0; 2,0; 3,0
0-5	1,0; 2,0; 3,0; 4,0

Для отбора проб на газообразные примеси предложено немало моделей приборов аспирационного типа - аппарат Мигунова (модель 822), В.Н-2, В.Л-П, Малыш -1, Малыш - 2, ПРУ-4-150. Эти приборы имеют общий недостаток - малую производительность.

В этих же целях предлагается использование микрокомпрессор МК-1 производства завода «Мосавтоприбор», предназначенный для аэрации воды в аквариумах. Незначительные конструктивные изменения - примонтирование штуцера к засасывающему отверстию помпы, включение в систему ротаметра РС-3А и переключателя, позволили использовать микрокомпрессор для просасывания воздуха через жидкостные поглотители (Петри, Полежаева, Рихтера и др.)

Проба исследуемого воздуха засасывается в результате колебательных движений диафрагмы помпы, создаваемых электромагнитом помпы.

Основными частями прибора (рис. 5) являются компрессор 1, ротаметр 2 и переключатель 3. Скорость потока воздуха через поглотительные растворы регулируется винтом ротаметра или винтовым зажимом на резиновой трубке, соединяющей ротаметр с поглотителями. Допускается замена ротаметра РС-3А заводского изготовления пневмометром, реометром, пенником или другими приборами, позволяющими учитывать скорость потока воздуха в пределах 0,1 - 1 л/мин.

*Технические данные прибора:*

Масса компрессора с ротаметром, г.....600

Мощность электроэнергии, Вт.....5

Длительность непрерывной работы, ч.....1,5 -2,0

Скорость протягивания воздуха через 4-5 поглотителей, содержащих по 10 мл раствора, л/мин.....0,4-0,6

Допустимое расстояние от прибора до места отбора (длина соединительной трубки), м.....8 - 10

Малые габариты приборов позволяют смонтировать их секционно (по два, четыре, шесть) в одном футляре.

Для отбора проб воздуха в помещениях взрыво- и пожароопасных категорий могут использоваться лишь такие типы аспираторов, при работе которых исключается искрообразование. Наиболее совершенным для этой цели прибором является АЭРА, обеспечивающий отбор проб воздуха на запыленность, содержание газообразных веществ, паров и высокодисперсных аэрозолей с переменной скоростью от 0,1 до 20 л/мин. Прибор портативен, прост в обращении, надежен в работе и пригоден для отбора проб в любых условиях.

## 1.2. Расчет оптимального объема воздуха при отборе проб и результатов анализа.

### Расчет оптимального объема воздуха.

Отбор проб предполагает полное улавливание анализируемого вещества из воздуха, причем количество этого вещества должно быть достаточным для его надежного определения принятым методом анализа. Минимальная концентрация вещества, поддающаяся четкому и надежному определению, зависит от количества воздуха, пропущенного при отборе проб через поглотительную систему. Аспирация излишних объемов воздуха приводит к неоправданному усреднению результатов, при недостаточном объеме воздуха снижается точность анализов.

Оптимальный объем воздуха, необходимый для определения токсичной примеси, можно рассчитать по следующей формуле

$V_0 = a \times V / C_0 \times V_1$ , где  $V_0$  - объем воздуха при 0° С и атмосферном давлении, м<sup>3</sup>;  $a$  - чувствительность определения, мкг вещества в анализируемом объеме пробы (обычно соответствует содержанию вещества в первой пробирке стандартной шкалы);  $V$  - общий объем пробы, мл;  $V_1$  - объем пробы, взятый на анализ, мл;  $C_0$  - предельно допустимая концентрация анализируемого вещества, мг/м<sup>3</sup>.

Так как пробы воздуха для анализа отбирают при разных температурах и барометрическом давлении, то необходимо взятый воздух привести к нормальным условиям (0° С и атмосферной давлении).

Приведение объема воздуха к нормальным условиям основано на законах Бойля-Мариотта и Гей-Люссака и производится по формуле

$V_0 = V_1 \times 273 \times P / (273 + t) \times 760$ , где  $V_1$  - объем исследуемого воздуха, л;  $P$  - барометрическое давление во время отбора пробы, мм рт. ст.;  $t$  - температура воздуха во время отбора пробы, ° С.

### Расчет результатов анализа.

Предельно допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе выражают в миллиграммах на 1 м<sup>3</sup>. Поэтому результаты анализа вычисляют по следующим формулам:

$$X = a \times b / c \times V_0 \quad (1)$$

где  $a$  - общий объем исследуемого раствора, мл;  $b$  - количество вещества, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;  $c$  - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, мл;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

$$X = a \times b \times 1000 / c \times V_0 \quad (2)$$

где  $a$  - общий объем исследуемого раствора, мл;  $b$  - количество вещества, найденное в анализируемом объеме, мг;  $c$  - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, мл;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

$$X = a / V_0 \quad (3)$$

где  $a$  - количество вещества, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мкг;  
 $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

$$X = a \times 1000 / V_0 \quad (4),$$

где  $a$  - количество вещества, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мг;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

### 1.3. Определение содержания ацетона

#### Отбор проб и подготовка к анализу.

Через два последовательно соединенных поглотителя с пористой пластинкой с 3 мл дистиллированной воды в каждом пропускают 1 -2 л исследуемого воздуха с объемным расходом 0,2 л/мин.

#### Аппаратура и реактивы.

Для определения содержания ацетона используют микропоглотители с пористой пластинкой объемом 2-5 мл; колориметрические пробирки; аспиратор; стандартный объем ацетона; 50 % раствор едкого кали; йод, 0,1 н раствор (в 12-15 мл воды растворяют 12,7 г возогнанного йода и 15 г йодистого калия и доводят до 1 л дистиллированной водой).

Для приготовления стандартного раствора ацетона в мерную колбу объемом 25 мл наливают 10 - 15 мл дистиллированной воды и взвешивают. Затем вносят 2-3 капли ацетона (химически чистого перегнанного) и колбу снова взвешивают, определяя навеску вещества. Добавляют воду до метки, разбавляя основной раствор водой, готовят стандартные растворы с концентрацией ацетона 0,1 и 0,01 мг/мл. Растворы устойчивы в течение 10 суток.

#### Проведение анализа и расчет.

Метод определения содержания ацетона основан на взаимодействии ацетона с йодом в щелочной среде с образованием йодоформа. Содержание ацетона определяют по степени помутнения раствора. Чувствительность метода 1 мкг в анализируемом объеме раствора. Уксусный альдегид и этиловый спирт до 5 мг в пробе не мешают определению ацетона.

Из каждого поглотительного прибора 2 мл раствора переносят в колориметрические пробирки. Одновременно готовят растворы стандартной шкалы:

Номер стандарта	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Раб.станд. р-р, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Дист. вода, мл	2,0	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
Ацетон, мкг	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0

В пробирки шкалы и пробы прибавляют по 1,5 мл 50 % раствора едкого кали и по 1 мл 0,1 н раствора йода. Растворы встряхивают и через 5 минут сравнивают степень помутнения пробы со шкалой на темном фоне.

Содержание ацетона можно определить фотометрически, используя фотоэлектроколориметр. Для этого проводят определение оптической плотности растворов в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 440 нм. Содержание ацетона в анализируемом объеме определяют по градуировочному графику, построенному соответственно стандартной шкале.

### 1.4. Определение окиси углерода по реакции с нитратом серебра.

### Принцип метода.

Метод основан на восстановлении окисью углерода аммиачных растворов нитрата серебра и последующем колориметрическом определении окрашенных растворов.

Чувствительность 0,1 мг в анализируемом объеме.

**Реактивы и аппаратура.** Нитрат серебра, 0,05 % раствор. Аммиак, 25 % раствор. Едкий натр, 0,5 % раствор. Силикагель.

*Поглотительный раствор.* К 100 мл 0,05 % раствора нитрата серебра добавляют 0,5 мл 25 % раствора аммиака.

Дозировочная пипетка на 5 мл с ценой деления 0,1 мл с кранами. Поглотительные приборы Полежаева. Пипетки на 1, 2, 5, 10 мл. Колориметрические пробирки. Аспиратор. Установка для получения окиси углерода.

### Отбор проб.

5 - 6 л исследуемого воздуха со скоростью 0,5 л/мин протягивают через два последовательно соединенных поглотительных прибора Полежаева, содержащих по 10 мл аммиачного раствора нитрата серебра. Для очистки воздуха от мешающих примесей - альдегида и сероводорода - перед поглотительными приборами помещают гофрированную трубку с силикагелем и поглотительный прибор с 10 мл 0,5 % раствора NaOH.

### Ход определения.

Исследуемый раствор из каждого поглотительного прибора отдельно переливают в колориметрические пробирки и помещают в кипящую водяную баню на 5 мин с момента закипания. После охлаждения сравнивают интенсивность окраски проб с одновременно приготовленной стандартной шкалой в колориметрических пробирках.

Для построения шкалы пользуются дозировочной пипеткой, в которую отбирают из установки 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мл, что соответствует 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75 мг окиси углерода. Затем сливают поглотительный раствор в колориметрическую пробирку и объем доводят до 10 мл поглотительным раствором. Все пробирки стандартной шкалы и пробы помещают в кипящую водяную баню на 5 минут с момента закипания. Стандартная шкала устойчива в течение 3 суток.

### Расчет.

$X = a \times 1000 / V_0$  где  $a$  - количество вещества, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мкг;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

### Установка для получения окиси углерода.

В перегонную колбу на 250 мл наливают около 100 мл серной кислоты, колбу закрывают пробкой с отверстием, куда плотно вставлена капельная воронка на 50 мл с оттянутым и дважды изогнутым концом. Колбу с содержимым осторожно нагревают на песчаной бане до 80 - 110° С, затем по мере охлаждения вводят из воронки по каплям муравьиную кислоту.

Выделяющийся газ проходит в очистительную систему, состоящую из промывных склянок на 50 мл и очистительной колонки. В одну из промывных склянок помещают 20 мл 30 % раствора едкого натра, в другую - 20 мл щелочного раствора гидросульфита натрия (2 г гидросульфита растворяют в 10 мл воды и прибавляют 10 мл 10 % раствора едкого натра). Очистительную колонку наполняют гранулированным хлоридом кальция. Первые порции газа выпускают через третью промывную склянку для поглощения окиси углерода во избежание загрязнения им воздуха лаборатории. Эту склянку заполняют смесью из 10 мл 0,1 н раствора едкого кали, 10 мл 0,15 н раствора нитрата серебра и 10 мл раствора пирогаллола.



Очистительная колонка и последняя промывная склянка соединены между собой двумя тройниками так, чтобы между обоими концами каждого тройника могла проходить окись углерода по резиновой трубке. От второго конца тройника отбирают требуемые количества окиси углерода.

### 1.5. Определение аэрозоля серной кислоты в присутствии сульфатов.

#### Принцип метода.

Метод основан на выделении йода при взаимодействии серной кислоты с йодид-йодатной смесью и фотометрическом определении кислоты по желтой окраске раствора.

Чувствительность метода 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

Сульфаты и газообразные кислые вещества (SO<sub>2</sub>, HCl, NO<sub>2</sub>), которые не задерживаются фильтром АФА, не мешают определению.

#### Реактивы и аппаратура.

Йодид калия, 3 % раствор. Йодат калия, 1 % раствор. Стандартные раствора серной кислоты с содержанием 1 и 0,1 мг/мл. Первый раствор готовят из 0,1 н серной кислоты (20,4 мл разбавляют водой до 100 мл), второй (рабочий) получают из первого десятикратным разбавлением.

Фильтры АФА-10 или АФА-ХА-18. Фарфоровые чашки. Мерные колбы на 250, 100 и 50 мл. Колориметрические пробирки. Пипетки на 1, 2, 5 мл. Патроны для фильтров. Электроаспиратор. Фотоэлектроколориметр.

#### Отбор проб.

50 л анализируемого воздуха со скоростью 10 - 15 л/мин протягивают через патрон с фильтром АФА-10 или АФА-ХА-18.

#### Ход определения.

После отбора пробы фильтр переносят в фарфоровую чашку, смачивают каплями спирта и 2-3 раза промывают горячей водой по 5 мл. В случае применения фильтров АФА-ХА-18 смачивания спиртом не требуется, ввиду их гидрофильности. Промывную жидкость сливают в отдельные пробирки и доводят объем до 5 мл. После обработки фильтра с пробой и холостого фильтра в пробирки вносят по 1 мл раствора йодата калия и 0,5 мл раствора йодида калия, взбалтывают и через 10 минут сравнивают интенсивность желтой окраски раствора со стандартной шкалой (табл. 1.3.).

Таблица 1.3

Стандартная шкала для определения аэрозоля серной кислоты

Реактив	Номер стандарта							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
Дистиллированная вода, мл	5	4,9	4,8	4,7	4,6	4,4	4,2	4,0
Йодат калия, мл	1	1	1	1	1	1	1	1
Йодид калия	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Содержание серной кислоты, мг	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1

Оптическую плотность исследуемых растворов можно измерить на фотоэлектроколориметре при длине волны 364 нм и толщине слоя 0,3 см.

Градуировочный график строят, пользуясь стандартной шкалой.

#### Расчет.

Концентрацию аэрозоля серной кислоты в воздухе (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:  $X = (a + b + c) \times 1000 / V_0$  где а - содержание серной кислоты в первой пробирке, мг; b -

содержание серной кислоты во второй пробирке, мг; с - содержание серной кислоты в третьей пробирке, мг;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

## 1.6. Определение аэрозоля едких щелочей.

### Принцип метода.

Метод основан на способности кислотно-щелочных индикаторов изменять окраску в зависимости от pH среды. При использовании смешанного индикатора окраска изменяется от желто-оранжевого цвета нейтрального раствора до зеленого с переходом при сильнощелочной среде в фиолетовую.

Чувствительность метода  $0,16 \text{ мг/м}^3 \text{ NaOH}$  в 5 мл.

Предельно допустимая концентрация едких щелочей в воздухе в пересчете на NaOH  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

### Реактивы и аппаратура.

Этиловый спирт, ректификат. *Смешанный индикатор.* В 70 мл 96 % этилового спирта растворяют 0,08 г метилового красного, 0,4 г бром тимолового синего, 0,5 г фенолфталеина и 0,1 г ализаринового желтого. Раствор доливают водой, не содержащей  $\text{CO}_2$ , до 100 мл и хранят в тщательно закрытой темной склянке. Индикатор годен к употреблению в течение полугода. Стандартный раствор NaOH, содержащий 0,01 мг/мл.

Аналитические фильтры АФА-13-18. Колориметрические пробирки 150x12 мм). Мерные колбы на 100 мл. Пипетки на 1 и 5 мл. Электроаспиратор.

### Отбор проб.

50 л исследуемого воздуха со скоростью 10 л/мин протягивают через закрепленный в патроне аналитический фильтр. Бумажные фильтры не следует употреблять, так как водная вытяжка из них имеет кислую реакцию.

### Ход определения.

Фильтр с пробой осторожно складывают, переносят в фарфоровую чашку, расправляют стеклянной палочкой и смачивают 2-3 каплями этилового спирта. Затем фильтр промывают дважды горячей водой по 5 мл и для анализа отбирают 5 мл в колориметрическую пробирку. К исследуемому раствору приливают 2 капли индикатора, тщательно перемешивают и через 20 мин сравнивают окраску со стандартной шкалой (табл. 1.4.).

Таблица 1.4.

Стандартная шкала для определения едких щелочей

Реактив	Номер стандарта								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/мл, мл	0	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
Дистиллированная вода, мл	5	4,6	4,4	4,2	4,0	3,5	3,0	2,0	0
Смешанный индикатор, капли	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Содержание NaOH, мкг	0	4	6	8	10	15	20	30	50

## 1.7. Определение сероводорода в атмосферном воздухе по реакции с п - аминодиметиланилином.

### Принцип метода.

Метод основан на образовании метиленовой сини при взаимодействии сероводорода с п-аминодиметиланилином в кислой среде в присутствии трехвалентного железа и колориметрическом определении по стандартной шкале или с помощью фотоэлектроколориметра.

Чувствительность определения 1 мкг в анализируемом объеме.

Сернистый газ в концентрациях, превышающих в 20 раз содержание сероводорода, мешает определению. Для поглощения  $\text{SO}_2$  применяют очистительный патрон с сорбентом.

#### **Реактивы и аппаратура.**

*Поглотительный раствор.* В колбу на 500 мл вносят 2,15 г сульфата кадмия ( $\text{CdSO}_4 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ ), растворяют в 150 мл воды и добавляют постепенно при взбалтывании 100 мл 0,1 н раствора едкого натра (образование осадка гидроокиси кадмия). Раствор в колбе доводят водой до метки. Перед употреблением раствор взбалтывают.

*Стандартный раствор сероводорода.* Исходный раствор готовят насыщением сероводородом 0,1 раствора едкого натра, приготовленного на дважды перегнанной воде.

Содержание сероводорода устанавливают йодометрическим титрованием. В коническую колбу вносят 20 мл 0,1 н раствора йода, подкисленного 2 мл 5 н раствора соляной кислоты, 10 мл приготовленной воды, содержащей сероводород. Оттитровывают избыток йода 0,1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии 0,5 % раствора крахмала. 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 1,7043 мг сероводорода. Соответствующим разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой готовят раствор с содержанием сероводорода 50 мкг/мл. Содержание сероводорода в 1 мл устанавливают йодометрически, титруя раствор 0,005 н раствором тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 85,2 мкг сероводорода.

*Рабочий стандартный раствор с содержанием 2 мкг/мл сероводорода.* Готовят из стандартного раствора, содержащего 50 мкг/мл (перед употреблением титруют). Раствор устойчив в течение 40 - 50 минут.

*п - Аминодиметиланилинсульфат, 0,1 % раствор.* 0,05 г п - аминодиметиланилина растворяют в колбе на 50 мл в 25 соляной кислоты (плотность равна 1,19), и объем раствора доводят водой до метки. Раствор сохраняется в течение 2 недель в холодном темном месте.

*Хлорид железа (III), 0,12 % раствор.* 0,12 г хлорида железа (III) растворяют в 10 мл соляной кислоты ( $d = 1,19$ ) и объем раствора доводят водой до 100 мл.

*Едкий натр, 0,1 н раствор.*

*Тиосульфат натрия, 0,1 н раствор.* 0,005 н раствор готовят перед употреблением из 0,1 н раствора.

*Йод, 0,1 н раствор.*

*Сорбент для поглощения сернистого ангидрида.* Пемзу с размером частиц 3-5 мм пропитывают насыщенным раствором ацетата натрия, высушивают в сушильном шкафу при 110 - 120° С и насыпают 8-10 см<sup>3</sup> в стеклянную трубку (патрон) диаметром 2 см.

*Универсальный электроаспиратор.* Поглотительные приборы с пористым стеклянным фильтром № 1. Стеклянная трубка (патрон) диаметром 2 см. Мерные колбы на 10, 100 и 500 мл. Колориметрические пробирки с меткой 10 мл. Пипетки на 1, 2, 5, 10 мл. Фотоэлектроколориметр.

#### **Отбор проб.**

В два последовательно соединенных поглотительных прибора наливают по 1 мл суспензии гидроокиси кадмия и по 4 мл воды. Для определения разовой концентрации исследуемый воздух со скоростью 2 л/мин протягивают в течение 20-30 минут. Для определения среднесуточной концентрации исследуемый воздух со скоростью 0,4 л/мин протягивают непрерывно в течение суток через два поглотительных прибора, содержащих по 1 мл суспензии гидроокиси кадмия и по 7 мл воды. При наполнении поглотителей отмечают уровень жидкости, который по мере надобности доводят водой до первоначального.

При наличии в воздухе значительных количеств диоксида серы к поглотительным приборам по ходу воздуха присоединяют очистительный патрон.

#### **Ход определения.**

Содержимое поглотительных приборов анализируют отдельно. Раствор из поглотительного прибора переносят в мерную колбу на 10 мл или в пробирку с меткой 10 мл с притертой пробкой, добавляют 0,5 мл раствора п - аминодиметиланилина, 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и через 10 минут доливают водой до метки. Затем через 10 минут раствор переводят в кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность при длине волны 665 нм и толщине слоя 2 см, по сравнению с контрольным раствором, который готовят одновременно и в аналогичных условиях. Содержание сероводорода находят по градуировочному графику, для построения которого готовят шкалу стандартов в пределах 1-5 мкг в 10 мл.

#### **Расчет.**

$X = a / V_0$ , где  $a$  - количество вещества, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мкг;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

### **1.8. Методика определения концентраций оксидов азота фотоколориметрическим методом с использованием реактива Грисса - Илосвая.**

#### **Назначение методики.**

Методика предназначена для определения концентраций суммы оксида и диоксида азота в выбросах, диапазон определяемых концентраций 10 - 1000 мг/м<sup>3</sup>. Погрешность измерения 13 % определяемого значения.

#### **Метод измерения.**

Метод основан на взаимодействии нитрит иона и п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) с образованием диазосоединения, которое, реагируя с 1-нафтиламином, дает азокраситель, окрашивающий раствор от бледно-розового до красно-фиолетового цвета. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитратов.

Оптическую плотность растворов измеряют с помощью фотоэлектроколориметра.

Определению мешает диоксид серы. Влияние диоксида серы устраняется кристаллическим оксидом хрома (VI), трубка с которым помещается при отборе газа перед газовой пипеткой, и добавлением в поглотительный раствор 10 % ацетона.

#### **Средства измерения, реактивы, материалы.**

Фотоэлектроколориметр. Весы аналитические. Меры массы. Термометр, цена деления 0,1°C. Барометр. Вакуумметр типа ВТИ. Газозаборная трубка. Фильтровальный патрон. Насос с всасывающими и нагнетающими штуцерами. Насос вакуумный 2НВР-5ДМ. Газовые пипетки, емкостью 200 мл. Аппарат для встряхивания колю и пробирок ФВУ-10р, модель Ц-2332. Колбы мерные 1-50-2, 1-250-2, 1-100-2, 1-500-2. Пипетки 1-2-1. Цилиндры 1-250, 1-500. Бюретки 6-2-10-0,05, 5-2-100-0,1.

Уксусная кислота, хч; 1-нафтиламин, чда; п-аминобензолсульфокислота, чда; нитрит натрия, хч; оксид хрома (VI), чда; ацетон, чда; вода дистиллированная; фильтр бумажный (любой).

#### **Подготовка и проведение измерений.**

**Приготовление растворов.** Для приготовления 12 % раствора уксусной кислоты 128 мл концентрированной уксусной кислоты (99,5 %) помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Для получения раствора п-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты) 1,5 г ее растворяют в 450 мл 12 % раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до использования и хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Раствор 1-нафтиламина готовится путем растворения 0,3 г его в 60 мл воды. Нагревают на водяной бане до образования на дне колбы лиловых капель, фильтруют через бумажный фильтр, оставляя осадок на дне колбы. К фильтрату приливают 450 мл 12 % раствора уксусной кислоты. Раствор готовят не менее чем за сутки до использования.

Поглотительный раствор готовится непосредственно перед использованием путем смешивания раствора 1-нафтиламина и п-аминобензолсульфокислоты в отношении 1 : 1 и добавления 10 % ацетона к общему объему.

Для приготовления исходного стандартного раствора 2-3 г нитрита натрия растирают и сушат при 50 -60°C в течение 2 часов. Навеску 0,1497 г высушенного нитрита натрия растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл водой. Этот раствор соответствует содержанию диоксида азота 1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор А готовят перед анализом, для чего в мерную колбу емкостью 250 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного раствора и доводят до метки водой. 1 мл рабочего стандартного раствора А содержит 0,004 мг нитрит иона.

Рабочий стандартный раствор Б готовят перед анализом. В мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой Мора вносят 1 мл исходного стандартного раствора и доводят до метки водой. 1 мл рабочего стандартного раствора Б содержит 0,01 мг/мл нитрит иона.

**Построение градуировочных зависимостей.** Строят две зависимости оптической плотности от концентрации диоксида азота по 3-5 сериям градуировочных растворов. Первую зависимость строят для определения малого количества нитрит иона в 50 мл раствора (0,004 - 0,028 мг), вторую для большого (0,01 - 0,06). В мерные колбы емкостью 50 мл с помощью микробюретки емкостью 10 мл вносят рабочий стандартный раствор нитрита натрия А или Б в соответствии с табл. 1.5., доводят объем до метки поглотительным раствором содержащим 10 % ацетона (по объему), интенсивно встряхивают и через 30 минут измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм относительно поглотительного раствора, который является раствором сравнения.

Таблица 1.5.

**Схема приготовления растворов для построения градуировочной зависимости**

Объем рабочего стандартного раствора, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Объем поглотительного раствора, мл	49	48	47	46	45	44	43
Количество диоксида азота (мг) в 50 мл градуировочного раствора А	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020	0,024	0,028
раствора Б	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07

Измерение оптической плотности стандартов на основе рабочего раствора А производят в кюветах с шириной рабочей грани 10 мм, на основе рабочего стандартного раствора Б - в кюветах на 5 мм.

Проверку градуировочных зависимостей следует проводить при смене партии реактивов, но не реже одного раза в 3 месяца.

#### **Отбор проб.**

Собирают установку для отбора газов как указано на рис. 4, не подсоединяя вакуумированный сосуд. Вставляют газозаборную трубку в газоход и продувают для прогревания системы анализируемым газом с помощью любого тягодутьевого устройства (аспиратор, насос) в течение 3-5 минут. Отсоединяют тягодутьевое устройство и присоединяют вакуумированный до остаточного давления 2600 Па сосуд с поглотительным

раствором. Ставят кран 4 в положение « вакуумметр - сосуд», открывают кран на вакуумированном сосуде и измеряют разряжение в нем. Затем кран 4 ставят в положение «газозаборная трубка - вакуумметр - сосуд» и производят отбор газа.

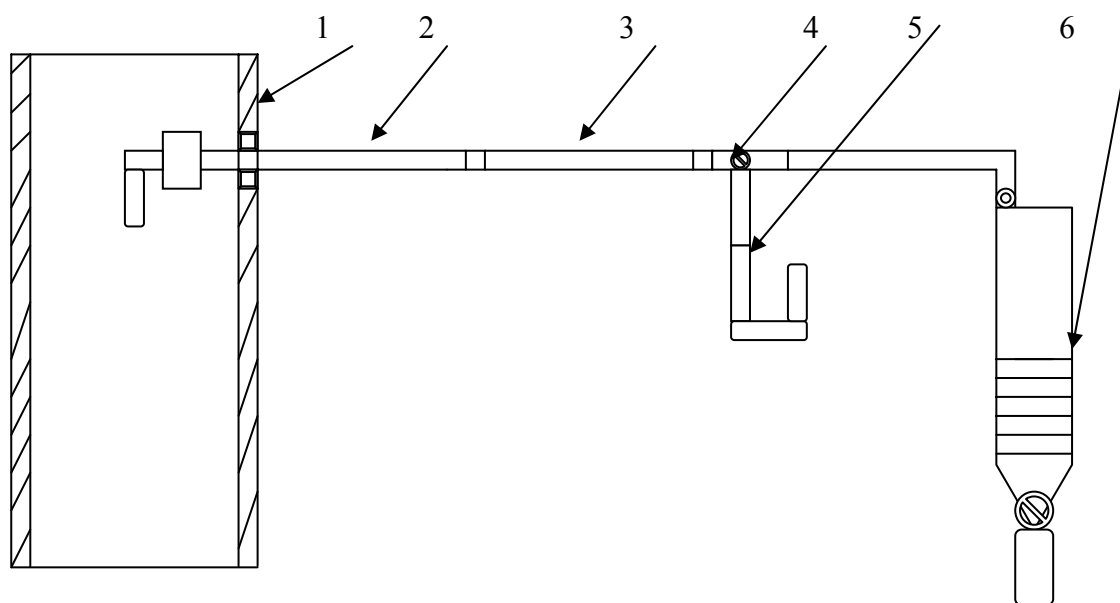


Рис. 4. Схема отбора газов в вакуумированный сосуд:

1 - газоход; 2 - газо-отборная трубка с фильтровальным патроном; № - трубка с окислителем; 4 - трехходовой кран; 5 - вакуумметр; 6 - вакуумированный сосуд.

Объем поглотительного раствора, заливаемого в сосуд, выбирают в зависимости от содержания оксидов азота по таблице 4.

Время, в течение которого производится отбор газа должно составлять 20 минут. Количество отобранных проб для анализа должно быть не менее трех.

#### **Анализ проб.**

Отобранные для анализа пробы хранятся не более суток. Определяют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм в кюветах с расстоянием между гранями 5 или 10 мм в зависимости от концентрации оксидов азота (табл. 1.6.). По измеренной оптической плотности раствора и градуировочной зависимости находят содержание нитрит иона в анализируемой пробе.

Таблица 1.6.

#### **Объем поглотительного раствора в зависимости от концентрации диоксида азота.**

Концентрация диоксида азота, мг/м <sup>3</sup>	50	50-200	200-500	500-800	>800
Объем поглотительного раствора, мл	10	20	40	50	70
Расстояние между гранями кюветы, мм	10	10	5	5	5

Если по истечении 30 минут проанализировать пробы не представляется возможным, раствор из пипеток сливают в колбы, плотно закрывают пробками и хранят в темном прохладном месте, но не более 1 суток.

При анализе газовой пробы замеряют остаточное давление в сосуде с помощью вакуумметра.

#### **Обработка результатов анализа**

Объем газовой смеси ( $V_1$ ), отобранной на анализ рассчитывают следующим образом:

$$V_1 = V_{\pi} - V_{\text{ж}} \quad (1)$$

где  $V_{\pi}$  - емкость газовой пипетки, мл;  $V_{\text{ж}}$  – объем поглотительного раствора в пипетке, мл.

Объем газа при нормальных условиях ( $V_n$ ) рассчитывают по формуле:

$$V_o = 273 V_1 (P - P' - P'') / 101,3 (273 - t) \quad (2),$$

где  $V_1$  - объем отобранного на анализ газа, мл;  $P$  - атмосферное давление, Па;  $P'$  - остаточное давление газа в вакуумированном сосуде после отбора пробы газа из газохода, Па;  $P''$  - остаточное давление в вакуумированном сосуде после отбора пробы газа из газохода, Па.  $t$  - температура окружающего воздуха, °C.

Концентрацию диоксида азота ( $C$  мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C = 2a V_{\text{ж}} 10 / V_o V_{\Gamma} \quad (3),$$

где  $a$  - количество нитрит иона, найденное по градуировочной зависимости, мг; 2 - коэффициент, учитывающий образование одной молекулы азотистой кислоты из двух молекул диоксида азота;  $V_{\text{ж}}$  - объем поглотительного раствора, залитый в газовые пипетки, мл;  $V_{\Gamma}$  - объем поглотительного раствора для которого проводилось построение градуировочного графика, мл (50 мл);  $V_o$  - объем газа, приведенный к нормальным условиям.

По найденным значениям концентраций оксидов азота в пробах рассчитывают среднее арифметическое значение.

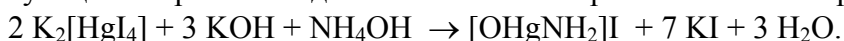
## 1.9. Методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера.

### Назначение методики.

Методика предназначена для определения концентрации аммиака в промышленных выбросах в диапазоне 2 - 2000 мг/м<sup>3</sup>. Погрешность не превышает 10 % при доверительной вероятности 0,95.

### Метод измерения.

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенных растворов, образующихся при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера по реакции:



Оптическая плотность окрашенных растворов измеряется на фотоэлектроколориметре.

### Средства измерения, реактивы.

Фотоэлектроколориметр ФЭК или аналогичный; колбы 2-1000-2, 2-25-2; пипетки, 1-10-2, 1-2-2; серная кислота, чда; реактив Несслера, чда; вода дистиллированная; микрокомпрессор МК-Л; цилиндр мерный 25 мл; термометр ртутный стеклянный лабораторный; весы лабораторные; поглотители с фильтрами Шотта.

### Подготовка и проведение измерений.

**Построение градуировочной зависимости.** Для приготовления раствора «А» 3,147 г хлорида аммония растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора до метки, 1 мл раствора содержит 1 мг аммиака.

Для приготовления раствора «Б» отбирают пипеткой 10 мл раствора «А» и вносят в мерную колбу емкостью 1 л; доводят раствор до метки; 1 мл раствора «Б» содержит 0,01 мг аммиака. Раствор «Б» готовят в день колориметрирования. В 5 мерных колб емкостью по 25 мл вносят 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл раствора «Б». Прибавляют воду так, чтобы до метки не хватало 2-5 мл, затем добавляют 1 мл реактива Несслера, доводят водой до метки и перемешивают. Через 10 минут замеряют оптические плотности растворов в кювете 50 мм, на светофильтре № 4 ( $\lambda=450$  нм). Раствором сравнения служит дистиллированная вода. По результатам измерений строят градуировочную зависимость оптической плотности раствора (ось ординат) от количества аммиака (мг) в пробе (ось абсцисс).

**Отбор и анализ проб.** В поглотительную склянку с фильтром Шотта заливают 10 мл 0,01 н раствора серной кислоты и 1 мл реактива Несслера. Исследуемый воздух со скоростью 10 л/мин в течение 2-3 минут протягивают через прибор, содержащий поглотительный раствор. Наблюдают появление желтой окраски поглотительного раствора. Через 15 минут содержимое поглотителя переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят водой до метки. Замеряют оптическую плотность раствора при длине волны 450 нм.

### Обработка результатов измерений.

Концентрацию аммиака ( $C$  мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:  $C = m \times 1000 / V_0$ , где  $m$  - количество аммиака в пробе (мг)  $B$  соответствующее измеренной оптической плотности раствора;  $V_0$  - объем газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, л:

## 1.10. Определение тетраэтилсвинца с применением твердого сорбента.

### Принцип метода.

Метод основан на поглощении паров тетраэтилсвинца (ТЭС) активированным углем, экстрагировании спиртом и окислением йодом в спиртовой среде. Образующиеся ионы свинца определяют фотометрически по реакции с дитизоном.

Неорганические соединения свинца не мешают определению.

Чувствительность метода 0,004 мг/м<sup>3</sup>.

Предельно допустимая концентрация тетраэтилсвинца в воздухе 0,005 мг/м<sup>3</sup>.



### **Реактивы и аппаратура.**

Кристаллический йод. Этиловый спирт, ректификованный. Азотная кислота, 6 и 0,1 н растворы. Аммиак, концентрированный раствор. Лимонная кислота, 10 % раствор. Буферный раствор, рН=10; смешивают 50 мл раствора лимонной кислоты и 25 мл концентрированного раствора аммиака. Дитизон, 0,001 % хлороформный раствор. Универсальная индикаторная бумага. Активированный уголь марки БАУ, очищенный.

*Стандартный раствор свинца.* 0,16 г нитрата свинца растворяют в мерной колбе на 100 мл а 3 % растворе ацетата аммония. 1 мл раствора содержит 1 мг свинца. Соответствующим разбавлением ацетатом аммония готовят раствор с содержанием свинца 0,01 мг/мл. Раствор готовят перед употреблением.

Конические колбы с пришлифованными пробками на 100 мл. Делительные воронки на 50 мл. Цилиндры на 50 и 100 мл. Поглотительные приборы Яворовской. Пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл сценой деления 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 мл. Электроаспиратор. Фотоэлектроколориметр ФЭК - Н-57.

### **Отбор проб.**

Исследуемый воздух со скоростью 3 л/мин в течение 2 часов протягивают через три параллельно соединенных прибора Яворовской для кипящего слоя.

### **Ход определения.**

После отбора пробы уголь из поглотительного приборов пересыпают в конические колбы, прибавляют по 10 мл этилового спирта и взбалтывают в течение 30 минут. Далее спирт отфильтровывают, и уголь промывают 2 мл спирта. Раствор переносят в коническую колбу на 100 мл, прибавляют несколько кристаллов йода и оставляют на 20 минут. Затем раствор упаривают досуха, охлаждают и добавляют 3 мл 6 н раствора азотной кислоты. После растворения осадка раствор снова упаривают досуха, охлаждают, приливают 2 мл 0,1 н раствора азотной кислоты, 15 мл бидистиллированной воды и оставляют на 10 минут, периодически взбалтывая. Раствор нейтрализуют аммиаком до рН=5,0 по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят в делительную воронку и объем доводят дистиллированной водой до 30 мл. Прибавляют 2 мл буферного раствора с рН=10,0, 4 мл раствора дитизона и экстрагируют, взбалтывая 1 минуту. После расслаивания экстракты сливают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при толщине слоя 0,5 см и длине волны 508 нм. Количество тетраэтилсвинца находят по градуировочному графику, построенному из дозированных количеств стандартного раствора свинца, соответствующих содержанию 0-1-2-4-6-8 мкг свинца в 30 мл воды и обработанных в соответствии с описанным выше ходом анализа. Коэффициент пересчета свинца на ТЭС равен 1,56.

### **Расчет.**

Содержание тетраэтилсвинца в воздухе (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$X = a \times K / V_0$ , где  $a$  - количество свинца, найденное во всем объеме исследуемого раствора, мкг;  $K$  - коэффициент пересчета свинца на тетраэтилсвинец, равный 1,56;  $V_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

При наличии тетраэтилсвинца во втором и третьем поглотительных приборах расчет производят по той же формуле и результаты суммируют.

### **Контрольные вопросы.**

1. Факторы, влияющие на правильность отбора проб атмосферного воздуха.
2. Виды поглотительных приборов для отбора проб воздуха.
3. Модели поглотительных приборов Рихтера и их особенности.
4. Отбор проб аэрозолей и твердых частиц с использованием фильтров АФА.
5. Устройства для аспирации воздуха.

6. Расчет оптимального объема воздуха при отборе проб.
7. Расчет результатов анализа проб воздуха.
8. Устройство ротаметра и определение скорости аспирации воздуха.
9. Методика определения содержания аэрозоля серной кислоты в пробах воздуха.
10. Методика определения содержания паров аммиака в пробах воздуха.
11. Отбор проб воздуха при определении аэрозолей кислот и щелочей.
12. Отбор проб воздуха при определении аммиака в воздухе.
13. Поглотители Зайцева и поглотители с пористой пластинкой, их особенности.
14. Перечислите все возможные источники, включая и естественные, появления в атмосфере: CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO.
15. Опишите все способы окисления SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>. Как влияет на окружающую среду это окисление?
16. Образование в атмосфере сернокислотных дождей возможно фотохимическим путем:  

$$\text{SO}_2 + h\nu = \text{SO}_2^*;$$

$$\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{O};$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4;$$
 Объясните возможность указанных реакций.
17. Плотная дымка, окутывающая многие промышленные районы, представляет собой распыленный сульфат аммония. Объясните его образование.
18. В выхлопных газах автомобиля имеется NO. Объясните возможность его образования, имея в виду, что в цилиндре автомобильного двигателя достигается высокое давление и температура порядка 2400 К. В какие реакции вступает NO в воздухе?
19. Для уменьшения содержания NO в выхлопных газах применяют катализаторы, которые способствуют реакции NO с H<sub>2</sub> или с CO. Составьте уравнения реакций.
20. Под действием атмосферного SO<sub>2</sub> мрамор превращается в гипс. Составьте уравнения реакции, приводящей к разрушению мрамора.
21. Почему в каждом аэропорту вы найдете объявление, запрещающее провозить в самолете ртуть в любом виде?

### Задачи для самостоятельного решения.

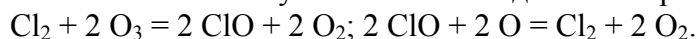
1. Агрегат по производству серной кислоты выбрасывает в течение часа в атмосферу 17 м<sup>3</sup> газов (φ (SO<sub>2</sub>) = 16 %). Определите массу оксида серы (VI), выбрасываемого в атмосферу за сутки, и массу аммиачного поглотителя (в виде NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O), необходимого для поглощения этого оксида серы. Ответ: 186,5 кг; 102 кг.
2. За год в биосфере в результате биологической фиксации образуется 92 млн. т связанного азота, потери его вследствие денитрификации составляют 82 млн. т. Рассчитайте, сколько заводов с производительностью 1500 т аммиака в сутки фактически подменяют биосинтез. Ответ: 22 завода.
3. Дерево при максимальной интенсивности фотосинтеза способно превратить в углеводы примерно 50 г углекислого газа за сутки. Какой объем кислорода (н. у.) выделяет роща из 500 деревьев за это время? Ответ: 12,7 м<sup>3</sup>.
4. Рассчитайте, какова концентрация CO в помещении, если при пропускании воздуха объемом 2 л через оксид йода (V) образовалось 0,036 мг йода. Ответ: 3,55 · 10<sup>-7</sup> моль/л.
5. Ежегодно в атмосферу выделяется около 150 млн. тонн SO<sub>2</sub>. Сколько тонн 100 % серной кислоты теоретически можно получить из этого количества диоксида серы?
6. Установлено, что в атмосфере большого города содержится озона 0,26 % (по объему). Сколько молекул озона приходится на кубический метр такой атмосферы при температуре 26°C и давлении 760 мм рт ст?
7. После дезинфекции раствором хлорной извести был проведен анализ воздуха на содержание в нем хлора. Для этого 40 м<sup>3</sup> воздуха, загрязненного хлором, пропустили через нагретый раствор йодида калия, масса которого уменьшилась на 73,2 мг. Найдите

концентрацию хлора в воздухе и определите, опасно ли его содержание для здоровья людей (ПДК хлора равно  $1 \text{ мг/м}^3$ ).

8. Предположим, что в атмосфере промышленного города площадью  $580 \text{ км}^2$  концентрация  $\text{SO}_2$  равна  $6 \text{ мг/м}^3$  и, что сернистый газ равномерно распределен в атмосфере до высоты 1200 м. Какова суммарная масса сернистого газа в атмосфере при давлении 740 мм рт.ст. и температуре  $24^\circ\text{C}$ ?

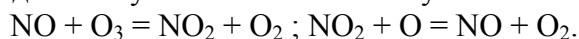
9. Содержание угарного газа в отработанных газах автомашины «Жигули» не должно превышать 4,5 % по объему. Соответствует ли режим работы двигателя указанной норме, если при пропускании 25 л выхлопных газов (содержащих по объему  $\text{CO}_2$  вдвое больше, чем  $\text{CO}$ ) через 18,5 мл 10 % раствора гидроксида натрия произошло полное насыщение раствора?

10. Аэрокосмические корабли многоразового использования типа «Спейс Шаттл» опасны для озонового слоя. При запуске одного такого корабля ракетные ускорители на высотах до 50 км выбрасывают в атмосферу 187 тонн хлора. 1 молекула хлора способна уничтожить  $1 \cdot 10^5$  молекул озона. Взаимодействие протекает по реакциям:



Рассчитайте, сколько тонн озона уничтожит такой выброс хлора, если учесть, что в реакциях участвует весь хлор. Ответ: 12643200 тонн озона.

11. Космический корабль выбрасывает в атмосферу 7 тонн оксидов азота. 1 молекула оксида азота уничтожает 10 молекул озона. Взаимодействие идет по реакциям:



Рассчитайте, сколько тонн озона уничтожит такой выброс оксидов азота, если в реакциях участвуют все выброшенное кораблем вещество. Ответ: 111,84 тонны озона.

12. Теплоэлектростанция работает на каменном угле, содержащем 0,5 % серы и 6,5 % несгораемых примесей. Экологи определили, что над станцией среднесуточный объем облачности составляет 20 куб. км, а содержание сернистой кислоты в облаках  $0,256 \text{ мг/м}^3$ . Считая станцию единственным загрязнителем атмосферы, определить, сколько тонн шлаков вывозится с нее на свалку ежедневно. Ответ: 26 тонн.

13. Один из способов получения меди из руды, содержащей медь в виде  $\text{Cu}_2\text{S}$ , заключается в следующем: руду первоначально обжигают в токе воздуха, а затем обожженную руду смешивают с вдвое меньшим количеством необожженной руды и полученную смесь прокаливают без доступа воздуха. Напишите уравнения реакций и рассчитайте количество  $\text{SO}_2$ , поступившего в атмосферу, если первоначально обжигают 1 тонну  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Воздух после получения меди не очищают. Ответ: 0,4 тонны  $\text{SO}_2$ .

14. Газовые выбросы химических производств (нефтепереработка) могут содержать значительные количества сероводорода. Для предотвращения загрязнения окружающей среды выбросы вовлекают в Клаус-процесс: их смешивают с воздухом или (кислородом) и пропускают через нагретый катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . После охлаждения газы можно безопасно выпускать в атмосферу.

1. Считая, что первоначально в газовых выбросах был только единственный ядовитый компонент – сероводород, приведите схему Клаус-процесса (в форме химической реакции).
2. Рассчитайте расход кислорода ( $\text{м}^3/\text{сек}$ ), необходимого для проведения процесса, если выбрасывается  $1,5 \text{ м}^3/\text{сек}$  газов с 10 % объемным содержанием сероводорода.
3. Определите, какое количество тепла может быть дополнительно произведено на комбинате в течение суток за счет Клаус - процесса, если в результате реакции выделяется 23,65 кДж на 1 л израсходованного кислорода.
4. Определите массу твердых продуктов Клаус - процесса, образующихся за сутки непрерывной работы комбината. На каких химических производствах их можно было бы использовать? Ответ:  $0,075 \text{ м}^3/\text{сек}$ ,  $1,53 \cdot 10^8$  кДж, 18,5 тонн серы.

15. Внесенная в лабораторию бумага, пропитанная ацетатом свинца («свинцовая бумага»), через некоторое время чернеет. О наличии какого газа в лаборатории это

свидетельствует? Почему серебряные и медные предметы на воздухе чернеют? Напишите соответствующие уравнения реакций.

16. Предельно допустимая концентрация сероводорода в атмосфере промышленных зданий составляет 10 мг  $\text{H}_2\text{S}$  на 1 м<sup>3</sup> воздуха при 20°C. Какой способ выражения состава газового раствора задан этим значением? Рассчитайте предельно допустимую массовую долю (%) сероводорода в воздухе ( $M = 29,08$  г/моль) при нормальном атмосферном давлении.

17. Предложите химическое объяснение чрезвычайно высокой ядовитости монооксида углерода, что дало право называть его угарным газом. Рассчитайте отношение числа молекул  $\text{O}_2$  к числу молекул  $\text{CO}$  при вдыхании 1 л воздуха с предельно допустимой концентрацией  $\text{CO}$ , равной 0,03 мг/л. Объемная доля кислорода в воздухе составляет 20,95 %.

18. Для определения содержания метил хлорида  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $M = 50,49$  г/моль) в воздухе через поглотительную склянку с этиловым спиртом пропустили пробу объемом 2,000 л, затем в полученном растворе провели щелочной гидролиз и выделившиеся хлорид-ионы осадили в виде  $\text{AgCl}$  добавлением 20,00 мл 0,05 М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 1,085$ ). На титрование избытка серебра было затрачено 15,50 мл 0,05 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $K = 0,9815$ ). Вычислить концентрацию (г/л)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в воздухе. Ответ: 0,008188 г/л.

19. При анализе воздуха на содержание ксилола по реакции с формальдегид серной кислотой отбор проб осуществлялся при помощи жидкостных поглотителей Полежаева, заполненных 4 мл четыреххлористого углерода. Пробы отбирались со скоростью 1 л/мин в течение 2 минут.

Температура воздуха в помещении - 18°C, давление 748 мм рт. ст. Полученное значение содержания ксилола в пробе составило 0,008 мг. Рассчитать концентрацию ксилола в исследуемом воздухе и определить степень его загрязненности, если ПДК для ксилола равно 50 мг/м<sup>3</sup>. Ответ: 4,32 мг/м<sup>3</sup>.

20. При анализе на содержание аэрозоля серной кислоты в атмосферном воздухе были получены следующие данные: скорость аспирации воздуха 6 л/мин, время аспирации - 15 минут, содержание серной кислоты в пробе 40 мкг. Условия отбора проб: фильтры АФА ХА, электроаспиратор, температура - 20°C, давление 769 мм рт. ст. Определить концентрацию аэрозоля серной кислоты в исследуемом воздухе. ПДК тумана серной кислоты - 1 мг/м<sup>3</sup>. Ответ: 0,47 мг/м<sup>3</sup>.

21. Для определения максимальной разовой концентрации аммиака исследуемый воздух со скоростью 1 л/мин в течение 30 минут протягивают через поглотительный прибор, содержащий 6 мл 0,02 н серной кислоты. После проведения аналитической реакции по калибровочному графику, концентрация аммиака в пробе составила 0,8 мкг. Рассчитать максимальную разовую концентрацию аммиака в исследуемом воздухе, если отбор пробы проводился при 25°C и давлении 770 мм рт. ст. Ответ: 0,0285 мг/м<sup>3</sup>.

22. Для определения разовой концентрации диоксида азота исследуемый воздух со скоростью 0,3 л/мин в течение 35 минут протягивают через поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащей 5 мл поглотительного раствора (реактив Грисса - Илосвая). Результаты анализа показали, что в пробе содержание диоксида азота составило 1,5 мкг. Рассчитать разовую концентрацию диоксида азота в исследуемом воздухе, если отбор пробы проводился при 15°C и давлении 100 Кпа. Ответ: 0,152 мг/м<sup>3</sup>.

23. При анализе воздуха на содержание озона использовалась реакция взаимодействия его с ионами двухвалентного железа в кислой среде. Исследуемый воздух аспирировался в течение 40 минут со скоростью 0,5 л/час. Эквивалентное содержание озона в пробе составило 2,82 мкг. Рассчитать концентрацию озона в исследуемом воздухе, если отбор пробы проводился при 18°C и давлении 105,6 Кпа. Ответ: 8,81 мг/м<sup>3</sup>.

24. Определение оксида углерода в атмосферном воздухе основано на восстановлении оксидом углерода аммиачных растворов оксида серебра и последующем

колориметрическом определении окрашенных растворов. При анализе пробы воздуха получены следующие данные:

содержание СО составило 0,75 мг; скорость отбора пробы - 0,5 л/мин; время аспирации - 12 минут; температура воздуха - 19,5°C; атмосферное давление - 745 мм рт. ст. Рассчитать степень загрязненности воздуха, если ПДК для СО 20 мг/м<sup>3</sup>. Ответ: 0,13 мг/м<sup>3</sup>.

25. При анализе воздуха на содержание диоксида хлора используется метод, основанный на реакции с иодидом калия в нейтральной среде. Предельно допустимая концентрация диоксида хлора в воздухе 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Отбор пробы воздуха проводился в течение 20 минут со скоростью 0,5 л/мин при температуре 22°C и атмосферном давлении 765 мм рт. ст. Содержание диоксида хлора в пробе составило 3,8 мкг. Определить степень загрязнения воздуха. Ответ: 0,41 мг/м<sup>3</sup>.

26. Анализ проб воздуха на содержание фтора проводится по реакции с метиловым красным. ПДК фтора в воздухе 0,15 мг/м<sup>3</sup>. Проба атмосферного воздуха протягивалась через поглотительный прибор со скоростью 10 л/час. Ослабление окраски поглотительного раствора произошло через 5 минут. Содержание фтора в пробе составило 3,8 мкг. Определить степень загрязненности воздуха, если отбор проб проводился при температуре 20°C и давлении 98,5 Кпа. Ответ: 5,06 мг/м<sup>3</sup>.

27. Определение паров и аэрозоля хлорида ртути (II) основано на поглощении аэрозоля сулемы из воздуха бумажным фильтром и паров водой. ПДК сулемы в воздухе 0,1 мг/м<sup>3</sup>. 25 л воздуха со скоростью 0,5 л/мин протягивают через патрон с фильтром и последовательно присоединенный к нему поглотительный прибор с 5 мл воды. Содержание сулемы в пробе воздуха составило 3,5 мкг. Определить степень загрязненности воздуха, если отбор проб проводился при температуре 21°C и давлении 104,5 Кпа. Ответ: 0,146 мг/м<sup>3</sup>.

28. Определение тетраэтилсвинца в атмосферном воздухе основано на реакции с дитизоном. ПДК тетраэтилсвинца в воздухе 0,005 мг/м<sup>3</sup>. Исследуемый воздух со скоростью 3 л/мин в течение 2 часов протягивают через поглотители для кипящего слоя. Содержание свинца в пробе составило 4 мкг. Коэффициент пересчета свинца на тетраэтилсвинец равен 1,56. Определить загрязненность воздуха тетраэтилсвинцом, если отбор проб проводился при температуре 17°C и давлении 766 мм рт. ст. Ответ: 0,018 мг/м<sup>3</sup>.

29. При анализе атмосферного воздуха на содержание кадмия, отбор проб проводился при температуре 23°C и давлении 99 Кпа. Исследуемый воздух протягивали со скоростью 10 л/мин в течение 3 минут через укрепленный в патроне перхлорвиниловый фильтр. Анализ основан на способности иодидного комплексного аниона кадмия давать малорастворимые соединения с трифенилтетразолийхлоридом. Концентрация кадмия в пробе составила 7,0 мкг. Определить загрязненность воздуха кадмием, если ПДК кадмия в воздухе составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Ответ: 0,259 мг/м<sup>3</sup>.

30. Метод определения теллура в атмосферном воздухе основан на образовании комплекса теллура с красителем родамином С, экстрагировании его смесью бензола и эфира с последующим фотометрическим определением. ПДК теллура в воздухе 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Исследуемый воздух со скоростью 15 л/мин в течение 15 минут протягивали через укрепленный в патроне фильтр АФА-13-18. Содержание теллура, определенное по градуировочной кривой составило 5,0 мкг. Определить загрязненность воздуха теллуrom, если отбор проб проводился при температуре 16°C и давлении 730 мм рт. ст. Ответ: 0,024 мг/м<sup>3</sup>.

31. ПДК селена в воздухе составляет 2 мг/м<sup>3</sup>. Метод основан на реакции селена (IV) с 3,3'-диаминобензидином, экстрагировании образующегося желтого комплекса монопиазоселена и измерении оптической плотности экстракта. Исследуемый воздух со скоростью 20 л/мин в течение 25 минут протягивают с помощью автомобильного аспиратора через укрепленный в патроне фильтр АФА-В-18. Содержание селена, определенное по градуировочному графику составило 1,7 мкг. Рассчитать концентрацию селена в исследуемом воздухе, если отбор проб проводился при температуре 20,5°C и давлении 753 мм рт. ст. Ответ: 0,0037 мг/м<sup>3</sup>.

## 2. Экологическая химия воды

Изучение загрязнения воды является одной из основных проблем химии окружающей среды. Химический состав воды определяет ее качество, и, следовательно, возможность использования с той или иной практической целью.

При сильном загрязнении воды ощущается недостаток кислорода для размножения и развития бактерий, которые разлагают химические загрязнители. Опасны соединения свинца, ртути, радиоактивные вещества, а также органические загрязнители и поверхностно-активные вещества, в том числе моющие вещества, гербициды, белково-витаминные концентраты.

В результате крушений танкеров и выбросов нефти из скважин, находящихся в открытом море, моря и океаны загрязняются нефтью и мазутом. В мировой океан ежегодно попадает более 5 млн. тонн нефти, в основном при транспортных операциях.

В морской воде под влиянием ветра, отливов и приливов нефть эмульгируется, испаряется, частично растворяется и подвергается химическому и фотохимическому окислению. Для полного окисления нефти в морской воде кислорода не хватает (для окисления 4 л нефти требуется количество кислорода, содержащееся в 1,500000 л морской воды, насыщенной воздухом). Вода загрязняется смолистыми не осаждающимися шариками, которые загрязняют также и пляжи. Опасны и ароматические углеводороды, поражающие практически все морские организмы, а также ухудшающие вкус морепродуктов, повышающие их канцерогенность.

Для оценки опасности сбросов в локальной экологической системе и биологической сфере необходимо знать состав и концентрации загрязнений.

В настоящее время остро ощущается дефицит воды, поскольку после использования она не всегда подвергается очистке.

Загрязненная химическими веществами вода непригодна для использования в пищевой промышленности и быту, наносит вред здоровью человека.

Негативное влияние токсичных химических веществ на экологическую обстановку в регионах с развитой индустрией может быть ослаблено химическими методами: эффективная очистка выбросов, разработка биологически разлагаемых ПАВ и химических продуктов, топлив для двигателей внутреннего сгорания с пониженным содержанием ароматических углеводородов и тетраэтилсвинца. При разработке новых технологий надо исходить из сокращения водопотребления, что позволяет исключить сброс сточных вод, перейти на замкнутые водооборотные системы.

Для разработки эффективных мероприятий по очистке сточных вод необходимо точно знать, какие именно загрязнения находятся в сточных водах, попадающих в тот или иной водоем, и в каких количествах. Эти задачи решают путем анализа воды.

### 2.1. Отбор проб

Отбор проб является ответственной частью анализа, от которой зависит достоверность получаемой информации. Выбор места отбора, частота и техника отбора должны в определенной степени обеспечивать представительность проб, на основе анализа которых в дальнейшем делаются выводы о состоянии водного объекта. Объем отбираемой пробы, необходимой для анализа, зависит от числа определяемых компонентов и обычно колеблется от 1 до 2 литров. Пробы воды на химический анализ следует брать на стреме потока с поверхности (0,2-0,5 м), при этом проба воды осторожно зачерпывается (без

взбалтывания) каким-либо большим сосудом (тазом, ведром), который во избежание загрязнений пробы должен употребляться только для этих целей. Для взятия глубинных проб употребляются специальные приборы - батометры, снабженные краном.

## 2.2. Предварительная обработка, хранение и консервация проб

подавляющее число компонентов и свойств воды необходимо определять по возможности быстро, в только что отобранной пробе, чтобы избежать нарушения равновесия ионов, потери растворенных газов, разложения органических веществ, вызываемых деятельностью микроорганизмов. В том случае, когда немедленный анализ пробы невозможен по какой-либо причине, пробы должны быть подвергнуты предварительной обработке и законсервированы. Предварительная обработка пробы заключается в фильтрации ее через плотный бумажный фильтр для устранения взвесей. Универсального способа консервации проб не существует, поэтому пробу делят на несколько частей и консервируют различными способами (см табл. 2.1.). Для стабилизации легко разрушающихся и быстро разлагающихся компонентов воды рекомендуется охлаждение воды до 3-4°C, а иногда и глубокое замораживание (-15-20°C).

Таблица 2.1.

**Способы консервации проб воды для определения различных компонентов.**

Определяемый компонент	Посуда для отбора	Способ консервирования	Максимальное время между отбором и анализом
Вкус	стеклянная	охлаждение при 4 °C	6-24 ч
Цвет	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C	24 ч
pH	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C	сразу
Растворенный кислород	стеклянная	охлаждение при 4 °C	сразу
Хлориды	полиэтилен или стекло	не консервируют	7 суток
Аммонийные соли и аммиак	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C, 2-4 мл хлороформа на 1 литр воды	1-3 суток
Нитриты	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C, 2-4 мл хлороформа на 1 литр воды	1-3 суток
Нитраты	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C, 2-4 мл хлороформа на 1 литр воды	1-3 суток
Железо	полиэтилен или стекло	охлаждение при 4 °C, 2-4 мл хлороформа на 1 литр воды	1-3 суток
Сульфаты	полиэтилен или стекло	Не консервируют	7 суток

### 2.3. Температура

Измерение температуры пробы воды производят во время отбора пробы ртутным термометром с ценой деления 0,1-0,5°C, который опускают на заданную глубину и выдерживают в течении 3-10 мин. После извлечения термометра тотчас измеряют показания.

### 2.4. Прозрачность

Измерение прозрачности с помощью шрифта проводят в лабораторных условиях. Для измерения используют стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см и высотой около 50 см. В качестве стандартного шрифта используют шрифт ГОСТа 3551-46 с высотой букв 3,5 мм. Проба воды рассматривается при рассеянном дневном свете. Мерой прозрачности служит высота столба воды в см, при котором можно наблюдать на белой бумаге шрифт.

### 2.5. Цветность

Цветность воды (кажушаяся) определяется в не фильтрованной пробе воды путем сравнения цвета анализируемой воды со стандартной окраской имитационной шкалы.

#### Приготовление имитационной шкалы

Готовят два раствора. Раствор 1 - в мерной колбе с объемом 1 литр растворяют в дистиллированной воде 0,0875г  $K_2Cr_2O_7$  и 2г  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ , добавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$  хч и доливают колбу дистиллированной водой до метки. Раствор 2 - 1 мл конц.  $H_2SO_4$  хч разбавляют дистиллированной водой и доводят объем до 1 литра. Смешивая растворы 1 и 2 в нижеуказанных соотношениях, получают имитационную шкалу цветности.

р-р 1	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
р-р 2	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
градусы	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

#### Определение цветности с помощью шкалы стандартов

В чистый сухой цилиндр отмеривают 100 мл исследуемой воды и просматривая его сверху, сравнивают окраску воды с окраской стандартных растворов, налитых в такие же цилиндры. При совпадении окрасок цветность определяется градусом данного стандарта шкалы.

### 2.6. Запах воды

Запах воды определяется после определения вкуса и характеризуется по виду и интенсивности в баллах (см. табл. 2.2. и 2.3.).

Таблица 2.2

#### Виды запаха

Сокращение	Классификация запаха	Примеры или возможные источники происхождения запаха
А	ароматный или пряный	камфара, гвоздика, лимон
Ас	огуречный	Synura
В	бальзамический или цветочный	герань, ирис, ваниль



Bg	гераниевый	Asteronella
Bn	настурциевый	Aphanizomanon
Bs	сладковатый	Coclosphaerium
Bv	фиалковый	Mallomonas
C	химический	промышленные сточные воды или химическая обработка
Cc	хлорный	свободный хлор
Ch	углеводородный	стоки нефтеочистительных заводов
Cm	лекарственный	фенол и йодоформ
Cs	сернистый	сероводород
D	неприятный или очень неприятный	
Df	рыбный	Uroglenopsis, Dinobryon
Dp	навозный	Anabaena
Ds	гнилостный	застоявшиеся сточные воды
E	землистый	сырая земля
Ep	торфяной, травянистый	торф
M	затхлый	преющая солома
Mm	плесневый	сырой подвал
V	овощной	корни овощей

Таблица 2.3.

### Определение интенсивности запаха воды

Интенсивность запаха	Характеристика	Проявление запаха
0	никакого запаха	отсутствие ощутимого запаха
1	очень слабый	запах не замечаемый потребителем, но ощутимый специалистом
2	слабый	запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить внимание на это
3	заметный	запах легко обнаруживаемый; может быть причиной того что вода непригодна для питья
4	отчетливый	запах обращающий на себя внимание; может заставить воздержаться от питья
5	очень сильный	запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Для определения используют 250 мл пробы, помещенной в коническую колбу при 20°C, которую закрывают пробкой, несколько раз сильно взбалтывают, затем открывают и тотчас же органолептически определяют характер запаха и его интенсивность. Такое же определение выполняют при 60° С, подогревая колбу на водяной бане, накрытую часовым стеклом и воронкой.

## 2.7. Водородный показатель

Определение величины водородного показателя (рН) служит важным показателем кислотности или щелочности природной воды и является результирующей величиной кислотно-основного взаимодействия ряда ее минеральных и органических компонентов. Определение проводится либо колориметрически, либо электрометрически. Приближенное значение рН пробы воды можно получить, используя универсальную индикаторную

бумагу, погрузив конец полоски в пробу на 1-5 минут. Вынув полоску из пробы нужно сравнить ее со шкалой, изображенной на обложке пакетика с индикаторной бумагой.

## 2.8. Определение взвешенных веществ

Оборудование:

1. Прибор Олихова для фильтрования;
2. Мебранные фильтры №7–6. Фильтры для работы подготавливаются кипячением в дистиллированной воде в течение 5–10 минут (два - три раза сливая воду) и высушиванием в сушильном шкафу в течение 1 часа при 60° С.

### Ход определения

Подготовленный фильтр, взвешенный на аналитических весах и помеченный карандашом, помещают в прибор для фильтрования. Через фильтр пропускают 100–500 мл воды. Если фильтрат недостаточно прозрачен, процедуру повторяют еще раз. По окончании фильтрования фильтр подсушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 60° С в течение 1 часа, после чего взвешивают.

Рассчитывают содержание взвешенных веществ по формуле:

$$x = \frac{[(a - b) \times 1000]}{V}, \text{ где } a \text{ — масса фильтра с осадком, мг;}$$

$b$  — масса фильтра без осадка, мл;

$V$  — объем профильтрованной воды, мл.

## 2.9. Определение сухого остатка

Сухой остаток — масса остатка, получаемого выпариванием профильтрованной пробы сточной или природной воды и высушиванием при 103–105° С или 178–182° С.

### Ход определения

В прокаленную, охлажденную и взвешенную фарфоровую или кварцевую чашку помещают 50–250 мл анализируемой воды, предварительно профильтрованной. Воду выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят чашку с остатком в сушильный шкаф и высушивают при 103–105° С или 178–182° С до постоянной массы.

Рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{[(a - b) \times 1000]}{V}, \text{ где } a \text{ — масса чашки с сухим остатком, мг;}$$

$b$  — масса пустой чашки, мг;

$V$  — объем анализируемой сточной воды, мл.

## 2.10. Определение общей щелочности и карбонатной жесткости воды

Определение общей щелочности основано на реакции образования нейтральных солей при титровании солей соляной кислотой. Общая щелочность обусловлена присутствием ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

Ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  титруются соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина (при  $\text{pH}=8,3$ ) обуславливают щелочность воды по фенолфталеину.

При титровании воды  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина протекают следующие реакции:  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ .

Ионы  $\text{HCO}_3^-$  титруются  $\text{HCl}$  в присутствии индикатора метилового оранжевого (при  $\text{pH}=3,6$ ). Протекающую при этом реакцию можно выразить уравнением:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Если щелочность по фенолфталеину равна нулю, то общая щелочность обусловлена присутствием только гидрокарбонатов.

Для подавляющего большинства природных вод ионы  $\text{HCO}_3^-$  связаны только с ионами кальция и магния. Поэтому в тех случаях, когда щелочность по фенолфталеину равна нулю, можно считать, что общая щелочность воды равна ее карбонатной жесткости.

#### Ход определения

К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу на 250 мл добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина. При появлении розовой окраски, воду титруют 0,1 н раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания раствора. Затем в ту же пробу добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и продолжают титрование 0,1 н раствором  $\text{HCl}$  до перехода окраски из желтой в розовую. Записывают объем  $\text{HCl}$ , израсходованный на титрование с фенолфталеином и общий объем, израсходованный на все титрование.

Общую щелочность (Щ. об.) воды вычисляют по формуле:

Щ. об. =  $V \times N \times 1000 / V_1$  (мг - экв / л), где  $V$  - общий объем  $\text{HCl}$ , израсходованный на титрование, мл;  $V_1$  - объем воды, взятой на исследование, мл;  $N$  - нормальность раствора  $\text{HCl}$ .

Для расчета некарбонатной (постоянной жесткости) дополнительно определяют щелочность воды по фенолфталеину (Щ. ф.), которую рассчитывают по формуле:

Щ. ф. =  $V_2 \times N \times 1000 / V_1$  (мг - экв / л), где  $V_2$  - объем  $\text{HCl}$ , израсходованный на титрование с фенолфталеином, мл;  $V_1$  - объем воды, взятой на исследование, мл;  $N$  - нормальность раствора  $\text{HCl}$ .

Если щелочность по фенолфталеину равна нулю, то общая щелочность равна карбонатной жесткости. Некарбонатную (постоянную) жесткость определяют как разницу между общей жесткостью и карбонатной.

## 2.11. Определение кислотности воды.

Кислотностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование таких веществ, соответствует общей кислотности воды, **р**.

В природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободной растворенной углекислоты:



Часть кислотности, обусловлена присутствием гуминовых и других слабых органических кислот, растворенных в воде, называется естественной кислотностью воды. рН такой воды обычно не бывает ниже 4,5.

Промышленные сточные воды могут содержать сильные кислоты или соли сильных кислот и слабых оснований (чаще всего железа и алюминия), подвергающихся гидролизу, в результате которого кислотность увеличивается. рН воды в этих случаях меньше 4,5.

Та часть кислотности, при которой снижается рН воды до 4,5 и ниже, называется свободной кислотностью воды, **м**.

Кислотность воды определяется титрованием раствором сильного основания, количество 0,1 н раствора сильного основания, при израсходовании которого рН раствора достигает значения 4,5 соответствует свободной кислотности - **м**, а при израсходовании которой рН раствора достигает значения 8,3 - соответствует общей кислотности - **р**. Если  $\text{pH} > 8,3$ , то кислотность воды равна 0.

#### Ход определения.

Предварительно определяют свободную кислоту по метиловому оранжевому (кислая реакция) или измеряют рН ( $\text{pH} < 4,5$ ). Если предварительное определение показало наличие свободной кислоты, то проводят количественное определение свободной и общей кислотности.

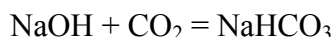
Определение свободной кислотности (м). К 100 мл исследуемой воды добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н  $\text{NaOH}$  до появления желтой окраски ( $\text{pH} = 4,5$ ).

**Определение общей кислотности (р).** К 100 мл исследуемой воды прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют до появления розовой окраски 0,1 н NaOH (до pH = 8,3).

Расчет:  $m = V_1 \times N \times 1000 / V$ ;  $p = V_2 \times N \times 1000 / V$ . Где  $V_1$  - объем 0,1 н (0,01) раствора щелочи по метиловому оранжевому, мл;  $V_2$  - объем 0,1 н (0,01) раствора щелочи по фенолфталеину, мл;  $V$  - объем исследуемой воды, взятой для титрования, мл.

## 2.12. Определение свободной углекислоты.

Свободную углекислоту  $\text{CO}_2$  в воде определяют титрованием 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до получения розовой окраски раствора, соответствующей окраске стандартного раствора, pH которого по фенолфталеину равно 8,4.



Стандартный раствор: в плоскодонную колбу или склянку с пробкой такого же размера и образца как та, в которой ведут титрование углекислоты, вливают 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,5 мл 10 % раствора щелочи, взбалтывают, прибавляют 0,2 мл разбавленного (0,1 %) раствора фенолфталеина. Окраска такого раствора соответствует pH = 8,4.

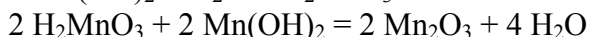
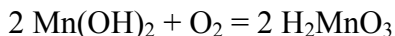
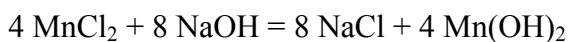
**Ход определения.** К 100 мл исследуемой воды, отмеренной пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2 - 3 капли индикатора и титруют раствором NaOH до розовой окраски, равной по интенсивности окраске стандартного раствора. По мере титрования  $\text{CO}_2$  воздуха растворяется в титруемом растворе. Поэтому результаты первого титрования завышены. Второе титрование проводят быстрее.

Количество растворенного  $\text{CO}_2$  (X), рассчитывают по формуле:

$X = V_1 \times N \times \text{Э} \times 1000 / V_2$ , мг/л;  $V_1$  - объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;  $V_2$  - объем исследуемого раствора, взятый для титрования, мл;  $N$  - нормальность раствора NaOH, моль/л;  $\text{Э}$  - мг-экв  $\text{CO}_2$  (22 мг).

## 2.13. Определение растворенного в воде кислорода.

Содержание кислорода в воде имеет большое значение при оценке качества поверхностных вод, некоторых сточных вод, при оценке и контроле работы станций биологической очистки и др. Содержание кислорода в воде колеблется от 6 до 10 мг/л, редко превышая 15 мг/л. Определение растворенного в воде кислорода проводится по йодометрическому методу Винклера, который основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде в соединения высшей степени окисления, количественно связывая растворенный в воде кислород. Процесс связывания кислорода выражается уравнениями:



Режим растворенного кислорода сильно влияет на жизнь водного объекта. Минимальная концентрация растворенного кислорода, необходимая для нормального развития рыбы, составляет около 5 мг/л. Понижение ее до 2 мг/л вызывает их массовую гибель. Неблагоприятно и пресыщение воды кислородом. ПДК кислорода - не менее 4 мг/л.

Приготовление реактивов.

1. Реактивы Винклера.

Растворяют 210г хлористого марганца  $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  х. ч. в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл. Если раствор мутный, его следует профильтровать. Можно использовать и  $\text{MnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$  в количестве 200г. Щелочной раствор йодистого калия KI + NaOH готовят так: 75г KI растворяют в 50 мл дистиллированной воды, а затем смешивают с раствором, состоящим из 250г NaOH и 150-200мл дистиллированной воды, после чего общий объем доводится водой до 500 мл. При отсутствии NaOH можно применять KOH (350г), а вместо KI можно применять NaI (68г).

2. Серная кислота (1:1) или концентрированная фосфорная кислота (85 %).
3. 0,2 % раствор крахмала (свежеприготовленный).
4. Тиосульфат натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,01н (или 0,002н).
5.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,01н для установки титра тиосульфата натрия.

#### Выполнение анализа.

В пикнометры с помощью сифона наливают исследуемую воду. Не закрывая пикнометр пробкой, прибавляют реактивы Винклера - по 1 мл каждого. Пипетку с реактивом опускают на одну треть склянки. Сначала добавляют щелочной раствор иодида калия, затем хлорида марганца. Закрывают пробкой так, чтобы не было пузырьков воздуха, и перемешивают. Пробу ставят в темное место на 1-2 часа или на сутки. После отстаивания открывают пробку и прибавляют 1 мл концентрированной фосфорной или разбавленной (1:1) серной кислоты. Закрывают пробкой. Перемешивают до растворения осадка и титруют тиосульфатом натрия (0,01 н.) до бледно желтого цвета. Прибавляют 0,5 мл крахмала и титруют до полного обесцвечивания. Обмывают оттитрованным раствором стенки склянки и дотитровывают. Рассчитывают по формуле:

$X = n \times F \times 0,08 \times 1000 / V - v$ , где n- объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл; F- поправка; V - объем склянки; v - объем прибавленных реактивов Винклера.

Определение поправки: к 1 мл 15 % KI добавляют 3 мл 25 % раствора серной кислоты и 20 мл 0,01 н. раствора бихромата калия. Ставят на три минуты в темноту, накрыв часовым стеклом. Титруют раствором тиосульфата натрия. Вычисляют поправку:

$F = 20/B$ , где B - число мл тиосульфата натрия, пошедшее на титрование.

## 2.14. Определение БПК<sub>5</sub> (биохимического потребления кислорода)

#### Приготовление неразбавленной пробы.

При обработке воды с предполагаемым биохимическим потреблением кислорода от 0 до 6 мг/л в сосуд (колба или цилиндр емкостью 2 л) наливают около 1 - 1,5 л пробы воды. Проба должна иметь температуру  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  и должна быть насыщена кислородом воздуха (путем интенсивного взбалтывания). В две склянки наливают сифоном исследуемую воду, наполняя их доверху, и закрывают притертыми пробками так, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Затем наливают эту же воду в колпачки от склянки и, перевернув склянки вверх дном, вставляют их в колпачки, вытесняя из последних воду так, чтобы пузырьки воздуха не попали в колпачки. После этого ставят склянки в нормальное положение. В одной склянке сразу же определяют растворенный кислород. Другую выдерживают в течение 5 суток в темноте при температуре  $18 - 20^\circ\text{C}$ .

#### Приготовление разбавленной пробы.

При обработке воды с предполагаемой величиной БПК > 6 мг/л, ее разбавляют предварительно приготовленной разбавляющей водой в соотношении: ХПК: 4 = X (во

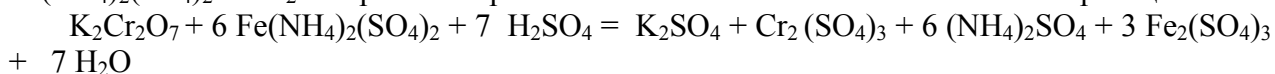
сколько раз разбавлять). Приготовление разбавляющей воды: по 1 мл солей на 1 л дистиллированной воды с добавлением фосфатного буфера до pH = 7,2. Растворы солей готовятся растворением 21,75 г  $K_2HPO_4$ , 33,4 г  $Na_2HPO_4$ , 22,5  $MgSO_4 \times 7 H_2O$ , 27,5  $CaCl_2$ ,  $FeCl_3 \times 6 H_2O$ , 1,7  $KH_2PO_4$ .

Расчет:  $БПК_5 = C_1 - C_2 / V \times 1000$ , где  $C_1$  - концентрация кислорода в нулевой день;  $C_2$  - концентрация кислорода на пятый день;  $V$  - объем сточной воды, содержащейся в 1 л пробы после всех разбавлений. Если вода не разбавлялась, то рассчитывают по формуле:  $БПК_5 = C_1 - C_2$ .

## 2.15. Определение бихроматной окисляемости воды (ХПК)

Окислителем является бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ , который, окисляя находящиеся в воде органические примеси, сам восстанавливается до солей Cr (III).

Концентрация бихромата калия в воде определяется при помощи соли Мора  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6 H_2O$ . При этом протекает окислительно-восстановительная реакция.



Зная концентрацию бихромата калия до и после окисления, можно рассчитать, какое количество  $K_2Cr_2O_7$  (в пересчете на кислород) израсходовано на окисление примесей воды.

**Ход определения.** Отбирают пипеткой 10 мл исследуемой воды в коническую колбу емкостью 200 мл, приливают пипеткой 5 мл 0,25 н раствора  $K_2Cr_2O_7$ , прибавляют 1 г сульфата ртути  $HgSO_4$  (для связывания ионов  $Cl^-$ ) и 0,4 г сульфата серебра (катализатор). Затем приливают 30 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной  $H_3PO_4$  и титруют 0,25 н раствором соли Мора.

Величину бихроматной окисляемости (X) рассчитывают по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) \times N \times 8 \times 1000 / V \text{ мг/л } O_2;$$

$V_1$  - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование 5 мл 0,25 н раствора  $K_2Cr_2O_7$  (в глухом опыте), мл;  $V_2$  - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы, мл;  $N$  - нормальность раствора соли Мора;  $V$  - объем исследуемой воды, взятой для определения, мл.

Реактивы:

1. Серная кислота, плотность 1,84 г/мл, чда.
2.  $HgSO_4$ , твердый, чда.
3. Бихромат калия, 0,25 н раствор. 12,258г бихромата растворяют в 1 л дистиллированной воды.
4. Соль Мора, 0,25 н раствор. 98 г соли растворяют в 20 мл серной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 литра в мерной колбе. Титр устанавливают по раствору бихромата калия. 25 мл бихромата калия доводят до 250 мл дистиллированной водой, добавляют 20 мл серной кислоты и титруют раствором соли Мора, добавляют 5-10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.
5. N-фенилантраниловая кислота. 0,25 г кислоты растворяют в 12 мл 0,1 н NaOH и доводят дистиллированной водой до 100 мл.

## 2.16. Перманганатная окисляемость (по Кубелю).

Окисление проводится 0,01 н раствором  $KMnO_4$  в сернокислой среде при кипячении. Схема реакции следующая:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ . Правильные результаты получаются лишь при избытке  $KMnO_4$ , необходимо, чтобы к концу окисления в пробе оставалось еще около 40 %  $KMnO_4$ .

В водах открытых водоемов величина кислорода перманганатной окисляемости к органическому углероду в среднем близка к единице. В высоко цветных водах это

отношение несколько больше единицы. В высокопродуктивных водоемах величина этого отношения меньше единицы. Использование этих зависимостей позволяет по кислороду окисляемости получить представление о примерном содержании в воде органического углерода.

### **Ход определения.**

В коническую колбу вносят 100 мл испытуемой воды или при большом содержании органического вещества меньший объем с соответствующим добавлением до 100 мл бидистиллированной воды. Добавляют стеклянные капилляры или кипятильные камешки. Затем приливают 5 мл разбавленной серной кислоты, 20 мл 0,01 н раствора  $\text{KMnO}_4$ . Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 минут, и кипятят точно 10 минут. Если окраска осталась розовой, то к нему прибавляют 20 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную, еще горячую (80-90°C) смесь титруют 0,01 н раствором перманганата до слабо-розовой окраски.

Если во время кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение надо повторить, разбавив исследуемую воду бидистиллированной водой. Для введения поправки на разбавляющую бидистиллированную воду необходимо определить ее окисляемость так же, как и в случае исследуемой воды.

### **Расчет.**

Перманганатная окисляемость (по Кубелю), в мг О/л определяется по формуле:

$$X = [(A_1 + A_2) \cdot K - B] \cdot 0,01 \cdot 81000 / V$$
, где  $A_1$  и  $A_2$  - количество раствора перманганата, прибавленного в начале и конце определения, мл;  $K$  - поправочный коэффициент этого раствора для приведения точно к 0,01 н;  $B$  - количество введенного 0,01 н раствора щавелевой кислоты, мл;  $V$  - объем пробы, взятой для определения.

Если исследуемая вода перед определением была разведена, то расчет ее производится следующим образом. Например, исследуемая вода разведена в 4 раза, окисляемость полученной смеси равна 8,4 мг О/л, окисляемость бидистиллированной воды 0,2 мг О/л. Окисляемость исследуемой воды равна:  $(8,4 - 0,75 \cdot 2) \cdot 4 = 33$  мг О/л.

### **Посуда.**

Конические колбы емкостью 250-300 мл. Стеклянные капилляры или шарики. Бюретки для титрования. Пипетки, емкостью 5, 10, 20 мл. Электрическая плитка.

### **Применяемые реактивы.**

1. Бидистиллированная вода, не содержащая органических веществ. Получают двукратной перегонкой дистиллированной воды в приборе со стеклянными шлифами с перманганатом калия - первый раз в слабощелочной и второй раз в слабокислой среде.

2. Серная кислота (1:2) готовится следующим образом. Один объем 96 % химически чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  постепенно добавляется при перемешивании к двум объемам бидистиллированной воды. После охлаждения до 40°C вносят по каплям 0,01 н раствор  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски.

3. 0,01 н раствор щавелевой кислоты. Навеску 0,6302 г щавелевой кислоты (х. ч.) растворяют в литровой мерной колбе в серной кислоте, разбавленной бидистиллированной водой (1:15), и доводят при 20°C этой кислотой до метки. 1 мл такого раствора соответствует 0,08 мг кислорода.

4. 0,1 н основной раствор перманганата калия. Навеску 3,2 г перманганата калия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Его сохраняют в темной склянке, раствор пригоден для использования спустя 15-20 дней. Рабочий раствор с концентрацией  $\text{KMnO}_4$  0,01 н готовят разбавлением основного раствора в 10 раз.

### Установление нормальности раствора $\text{KMnO}_4$ .

В коническую колбу наливают 100 мл бидистиллированной воды, прибавляют 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты и 5 мл разбавленной серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив ( $80-90^\circ\text{C}$ ), титруют 0,01 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабозеленой окраски. Поправка рассчитывается по формуле  $K = a / v$ , где  $v$  - количество раствора  $\text{KMnO}_4$  в мл, пошедшего на титрование 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты (а).

## 2.17. Определение ионов аммония

Сезонные колебания концентраций ионов аммония характеризуются обычно понижением ее весной и в период интенсивной отосинтетической деятельности фитопланктона и повышения летом, при усилении процессов бактериального разложения органических веществ. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающимся распадом органических веществ в условиях слабого и полного отсутствия его потребления фитопланктоном. Повышенное содержание ионов аммония указывает на ухудшение состояния водного объекта. ПДК его составляет 2 мг/л.

Для определения ионов аммония в питьевых и поверхностных водах применяют колориметрический метод, основанный на способности их образовывать со щелочным раствором йодной ртути окрашенные в желтый цвет соединения йодистого меркураммония:



Выделившийся в виде суспензированной взвеси йодистый меркураммоний в зависимости от количества  $\text{NH}_4^+$  придает раствору окраску от желтой до красно-бурой (см. табл. 2.4.).

Таблица 2.4.

### Примерное содержание ионов аммония в зависимости от окраски раствора

Окрашивание при рассматривании пробирки сбоку	Окрашивание при рассматривании пробирки сверху	Содержание мг/л
нет	нет	0.04
нет	чрезвычайно слабо-желтоватое	0.08
чрезвычайно слабо-желтоватое	слабо-желтоватое	0.20
очень слабо-желтоватое	желтоватое	0.4
светло-желтое	светло-желтое	0.8
светло-желтое	желтое	2.0
желтое	интенсивно буровато-желтое	4.0
мутноватое резко-желтое	бурое, раствор мутный	> 10.0

В пробирку приливают 10 мл исследуемой воды, 0.2-0.3мл 50 % раствора сегнетовой соли и 0.2 мл щелочного раствора йодной ртути. Через 10 минут примерное содержание иона аммония определяют по таблице 2.4.

Количественное определение ионов аммония проводят фотоколориметрическим методом на КФК-3. Предварительно строится градуировочная кривая зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов аммония. Ход определения: к 100 мл воды добавляют 2 мл сегнетовой соли, 2 мл реактива Несслера и содержимое перемешивают. Через 10 минут колориметрируют в кювете на 2 см при длине волны 425 нм. Содержание ионов аммония определяют по градуировочной кривой.



### Приготовление реактивов:

1. Основной стандартный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 500 мг N/л: 0,9547 г соли растворяют в 500 мл безаммиачной воды.

2. Рабочий раствор, 5 мг N/л. Готовят разбавлением 5 мл раствора № 1 в 500 мл безаммиачной воды. Добавляют 1 мл хлороформа для консервации.

3. Реактив Несслера (щелочной раствор йодной ртути) готовят следующим образом: 80г  $\text{KJ}$  и 115г  $\text{HgJ}_2$  растворяют в 500 мл безаммиачной дистиллированной воды в стакане на 1л. Тщательно перемешивают и приливают 500 мл бн. раствора  $\text{NaOH}$ . Дают взвеси осесть в течение нескольких дней в темноте и декантируют прозрачный раствор в темную склянку с резиновой пробкой. 50г сегнетовой соли  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде при нагревании, доводят объем до 100 мл, фильтруют. Затем добавляют 20 мл 10 % раствора  $\text{NaOH}$  и кипятят 30 минут для удаления следов  $\text{NH}_3$ , объем раствора доводят до 100 мл.

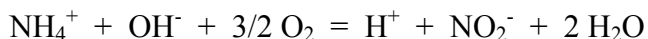
4. Раствор сегнетовой соли  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ . 250 г растворяют в безаммиачной воде (1л) при нагревании, добавляют 25 мл реактива Несслера для удаления аммиака.

### Градуировочная кривая:

Объем рабочего раствора, мл	0	1	2	3	4	5
Концентрация, мг N/л	0	20	40	60	80	100

## 2.18. Определение нитритов

Присутствие нитритов в природных водах связано прежде всего с процессами разложения органических веществ и нитрификации. Аммонийные ионы под действием особых бактерий окисляются в нитрит ионы:



При достаточной концентрации кислорода процесс идет дальше до нитратов. Поэтому нитриты в заметных количествах обнаруживаются при дефиците кислорода. Появление нитритов в больших концентрациях возможно в районах сброса в водоемы сточных вод. Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических остатков в условиях более медленного окисления нитритных ионов в нитратные, что указывает на загрязнение водного объекта. ПДК  $\text{NO}_2^- = 0.08 \text{ мг/л}$

Для определения нитритов в водах используется колориметрический метод с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином. Этот метод основан на способности первичных ароматических аминов в присутствии азотистой кислоты давать интенсивно окрашенные диазосоединения. Полученная розовая окраска сравнивается с окраской раствора (см. табл. 2.5.).

В ополоснутую несколько раз исследуемой водой пробирку приливают 10 мл исследуемой воды и 1 мл реактива Грисса и нагревают до 70-80 °С на водяной бане. Через 10 минут сравнивают на белом фоне появившуюся окраску с табличными значениями.

Таблица 2.5.

### Содержание нитрит ионов в зависимости от окраски раствора

Окрашивание при рассматривании пробирки сбоку	Окрашивание при рассматривании пробирки сверху	Содержание мг/л
нет	нет	0.001
нет	очень слабо-розовое	0.002

очень слабо-розовое	слабо-розовое	0.004
слабо-розовое	светло-розовое	0.02
светло-розовое	розовое	0.04
розовое	сильно-розовое	0.07
сильно-розовое	красное	0.20
красное	ярко-красное	0.40

Реактив Грисса готовят или из сухого реактива растворением до 10 % концентрации, или из реактивов: 0.2г альфа-нафтиламина растворяют в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты и смешивают с 150 мл 12 % уксусной кислоты. 0.5г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 12 % уксусной кислоты. Хранят растворы в темных склянках. Для работы смешивают оба раствора в равных объемах.

Количественное определение нитрит ионов проводится на фотоэлектроколориметре ФЭК. Предварительно строится градуировочная кривая зависимости оптической плотности раствора от концентрации нитрит ионов с использованием стандартных растворов с концентрациями от 0,001 до 0,100 мг  $\text{NO}_2^-$  /л. Ход определения: К 100 мл пробы добавляют 5 мл реактива Грисса. Через 40 минут измеряют оптическую плотность раствора в кювете на 5 см при длине волны 536 нм.

Стандартные растворы  $\text{KNO}_2$ :

1. Основной раствор 250 мг N/л. Растворяют 0,6157 г  $\text{KNO}_2$  в 500 мл бидистиллированной воды.
2. Первый рабочий раствор, 5 мг N/л. 5 мл раствора № 1 растворяют до 250 мл бидистиллированной водой.
3. Второй рабочий раствор, 0,1 мг N/л. 5 мл раствора № 2 разбавляют до 250 мл бидистиллированной водой.

Градуировочная кривая:

Объем раствора № 2, мл	0,0	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0
Концентрация мг N/л	0,000	0,002	0,003	0,005	0,010	0,015
Объем раствора №3, мл	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Концентрация мг N/л	0,020	0,040	0,060	0,080	0,100	0,120

## 2.19. Определение нитратов

Присутствие нитратов в природных водах связано с внутриводными процессами нитрификации аммонийных ионов, которые происходят в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий. Большое количество нитратов может поступать в водные объекты с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами особенно после их биологической очистки. Кроме того, нитраты попадают в поверхностные воды со стоком из сельхозугодий и со сбросными водами с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения. Повышенное содержание нитратов указывает на ухудшение положения водного объекта. ПДК нитрат ионов - 40 мг/л.

Принцип определения нитратов колориметрическим методом с дифениламином основан на колориметрировании окрашенных продуктов реакции, получающихся при взаимодействии дифениламина с нитрат ионами в сильно кислой среде. При этом

дифениламин окисляется азотной кислотой и образуется хиноидная аммониевая соль дифенилбензидина, окрашенная в интенсивно синий цвет.

В пробирку наливают 1 мл анализируемой воды, прибавляют 1 каплю раствора NaCl и осторожно по стенкам пробирки, избегая перемешивания, приливают 2-3мл 0.017 % раствора дифениламина в серной кислоте. В присутствии нитратов на границе соприкосновения растворов образуется голубое кольцо, скорость появления которого и интенсивность окраски зависят от содержания нитратов. Примерное количество нитратов можно определить по данным табл. 2.6.

Раствор дифениламина готовят растворением 170 мг дифениламина в серной кислоте. Для этого 170г дифениламина растворяют в мерной колбе на 1000 мл добавлением дистиллированной воды, в которую перед этим добавляют около 50-100мл концентрированной серной кислоты. После растворения дифениламина колба наполняется до метки серной кислотой. Раствор хлорида натрия готовят растворением 20г NaCl в колбе на 100 мл дистиллированной водой.

Таблица 2.6.

### Содержание нитрат ионов

Характер окраски кольца	Содержание $\text{NO}_3^-$ мг/л	Объем воды для количественного определения	Реактив
не появляется в течение 5 мин	до 0.5	1.9 мл	дифенил-аминовый 0.001 %
через 5 мин слабо-голубое кольцо	1.0	1.9 мл	то же
через 5 мин явно-голубое кольцо	2-3	1.9 мл	то же 0.005 %
через 1 мин слабо-голубое кольцо, переходящее через 3-5мин в ярко-синее	5	1.9 мл	то же 0.005 %

Количественное определение нитрат ионов проводят фотоколориметрически на приборе ФЭК салицилатным методом. Сущность метода состоит в образовании нитратов с салицилатом натрия в присутствии серной кислоты комплексов желтого цвета.

### Ход определения

К 20 мл пробы добавляют 2 мл салицилата натрия, выпаривают в фарфоровой чашке досуха, охлаждают, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 минут. Добавляют 15 мл дистиллированной воды и 15 мл сегнетовой соли. Переносят в колбу на 50 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой и определяют оптическую плотность при 410 нм в кювете на 2 см. Содержание нитрат ионов определяют по градуировочной кривой, которая строится в диапазоне от 0,1 до 4,0 мг  $\text{NO}_3^-$ .

Приготовление реактивов для количественного определения нитратов:

1. Основной стандартный раствор  $\text{KNO}_3$  0,1 мг N/л : 0,7216 г  $\text{KNO}_3$  растворяют в мерной колбе на 1 литр и добавляют 1 мл хлороформа.

2. Рабочий стандартный раствор: 10 мл раствора № 1 разбавляют в колбе на 100 мл и получают раствор 0,01 мг N/л.

3. Раствор салицилата натрия, 0,5 %.

4. Щелочной раствор сегнетовой соли. 400 г NaOH и 60 г сегнетовой соли растворяют в 1 литре дистиллированной воды.

5. Серная кислота, хч или чда, концентрированная.

6. Гидроксид алюминия, суспензия. Растворяют 125 г алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов в 1 л дистиллированной воды, нагревают до 60° С и медленно при непрерывном перемешивании прибавляют 55 мл концентрированного раствора аммиака. Дают постоять 1 час, переносят в большую бутыл (8л) и промывают осадок многократной декантацией дистиллированной водой.

Градуировочная кривая:

Объем стандартного раствора, мл	0	0,5	2,5	5,0	10,0	20,0
Концентрация, мг N/мл	0	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0

## 2.20. Определение сульфатов

Сульфатные ионы являются одним из главных анионов и присутствуют практически во всех природных водах. Сульфаты участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под воздействием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов. Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды и оказывает вредное физиологическое воздействие на организм человека. ПДК сульфатов — 100-150 мг/л.

Приблизительное содержание сульфатов может быть определено визуально по количеству осадка сульфата бария, выпавшего при приливании в пробирку с 5 мл пробы 3 капель 10 % раствора хлористого бария.

Отсутствие мути-	5 мг/л;
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут-	5-10 мг/л;
Слабая муть, появляющаяся сразу -	10-100 мг/л;
Сильная муть, быстро оседающая -	100-500 мг/л.

Количественное определение сульфатов проводят фотоколориметрическим методом с использованием суспензии хлорида бария в смеси гликоля и этилового спирта. Ход определения: 5 мл исследуемой воды помещают в пробирку с притертой пробкой, добавляют 1-2 капли соляной кислоты (1:1), 5 мл стандартной суспензии и тщательно перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 300-350 нм в кювете на 2 см. Содержание сульфат ионов определяют по градуировочной кривой, построенной в диапазоне от 0,1 до 0,75  $\text{SO}_4^{2-}$  / л.

Реактивы:

1. Основной стандартный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 100 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ / мл. 0,181 г соли растворяют в 1 л бидистиллированной воды.
2. Соляная кислота, х. ч., 1:1.
3. Стандартная суспензия, раствор  $\text{BaCl}_2$  в смеси гликоля и этилового спирта. 1 объем 5 % водного раствора  $\text{BaCl}_2$  смешивают с 3 объемами гликоля и 3 объемами 96 % этилового спирта.

Градуировочная кривая:

Объем стандартного раствора, мл	0	0,10	0,20	0,30	0,50	0,75
Концентрация $\text{SO}_4^{2-}$ мг/л	0	2	4	6	10	15

## 2.21. Определение хлоридов

Хлоридные ионы относятся к главным ионам химического состава природных вод. Концентрация хлоридов в природных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением минерализации природных вод. Повышенное содержание хлоридов ухудшает вкусовые качества воды и делает их малоприспособленными для питьевого водоснабжения, ограничивает ее применение для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельхозугодий. ПДК хлоридов - 300 мг/л.

При сравнительно небольшом содержании хлорид ионов об их качестве можно ориентировочно судить по визуальной оценке выпадающего в осадок хлорида серебра, при приливании к 5 мл пробы, 3 капель 10 % раствора  $\text{AgNO}_3$ :

Опалесценция, слабая муть	1-10мг $\text{Cl}^-$ /л
Сильная муть	10-50
Хлопья, осаждающиеся не сразу	50-100
Белый объемный осадок	более 100

Количественное определение хлорид ионов выполняется титриметрическим методом, с использованием в качестве титранта раствор азотнокислого серебра, 1 мл которого осаждает 1 мг хлорид ионов. Ход определения: к пробе воды от 10 до 100 мл прибавляют 1 мл 10 % раствора бихромата калия и титруют при постоянном встряхивании раствором азотнокислого серебра до перехода окраски из желтой в устойчивую оранжевую.

Расчет содержания хлоридов ведется по формуле:  $X = n \times F \times 1 \times 1000 / V$  мг  $\text{Cl}^-$ /л, где  $n$  - количество раствора (мл) пошедшее на титрование;  $F$  - поправочный коэффициент; 1 - количество хлора, эквивалентное 1 мл титрованного раствора (мл);  $V$  - объем исследуемой воды (мл);

Реактивы:

1. Титрованный раствор  $\text{NaCl}$ : 1 мл раствора содержит 1 мг  $\text{Cl}$ . 1,6486 соли растворяют в 1 литре дистиллированной воды.
2. 10 % раствор бихромата калия. 100 г растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и добавляют  $\text{AgNO}_3$  до появления слабого красно-бурого осадка. Через 1-2 дня раствор фильтруют и доводят дистиллированной водой до 1 литра.
3. Титрованный раствор  $\text{AgNO}_3$ , 1 мл раствора осаждает 1 мг  $\text{Cl}$ . Взвешивают 4,791 г  $\text{AgNO}_3$  и доводят дистиллированной водой до 1 литра.

## 2.22. Определение фосфатов

Количественное определение фосфатов основано на взаимодействии фосфат ионов с молибденово-кислым аммонием в присутствии двух хлористого олова с образованием окрашенных растворов. Диапазон определяемых концентраций от 0,01 до 0,20 мг P/л.

Ход определения: к предварительно профильтрованной воде объемом 100 мл прибавляют 2 мл молибденово-кислого аммония и 3-5 капель свежеприготовленного двух хлористого олова. Растворы перемешивают. Через 5 минут колориметрируют при длине волны 590 нм в кювете на 2 см.

Реактивы:

1. Раствор молибденово-кислого аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ . 100 мл 10 %  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  смешивают с 300 мл 50 % (по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , свободной от мышьяка. Охлаждают до комнатной температуры и переливают в темную склянку с притертой пробкой.
2. Раствор двуххлористого олова,  $\text{SnCl}_2$ : 0,15 г металлического олова (фольги) растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты, к которой в качестве катализатора приливают 1 каплю 4 % раствора  $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ . По растворении фольги объем реактива доводят до 10 мл дистиллированной водой.
3. Стандартный раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,04 мг P/мл. 0,1757 г соли растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют 1 мл хлороформа для консервации.

4. Рабочий раствор, 0,001 мг Р/мл. % мл раствора № 3 растворяют в 200 мл дистиллированной воды.

Градуировочная кривая:

Объем рабочего раствора	0	1	2	4	8	10	15	20
Концентрация мг Р/л	0	0,01	0,02	0,04	0,08	0,10	0,15	0,20

## 2.23. Определение нефтепродуктов

Нефтепродукты определяют гравиметрическим методом.

Ход определения: пробу сточной воды объемом 100 - 3000 мл вносят в делительную воронку, прибавляют соляную кислоту плотностью 1,19 г/мл до значения pH < 5, приливают 20 мл экстрагента (гексан, четыреххлористый углерод, петролейный эфир) и сильно встряхивают несколько минут. Затем разделяют, а водный слой обрабатывают второй порцией экстрагента.

Соединенные экстракты высушивают, всыпая в них около 1 г прокаленного сульфата натрия и присоединив колбу к холодильнику, отгоняют растворитель до тех пор, пока в колбе не останется несколько мл жидкости. Остаток переливают в колонку с сорбентом, под которую подставляют маленькую сухую колбу. Пропускают через колонку небольшими порциями чистый растворитель (40-45 мл), обмывая им предварительно стенки колбы, где был экстракт и собирают элюат в подставленную под колонку колбу.

Взвесив вместе с крышкой маленький бюкс, помещают его в вытяжной шкаф на расстоянии 25-30 см от комнатного вентилятора, вливают в бюкс на три четверти полученный раствор нефтепродуктов в органическом растворителе и включают вентилятор. По мере испарения - подливают новые порции. Когда в бюксе останется 0,5 мл испарение продолжается без вентилятора. Бюкс взвешивают каждые 2 минуты до достижения постоянной массы. Расчет:  $X = (m_1 - m_2) \times 1000 / V$  мг/л, где  $m_1$  - масса бюкса с остатком после удаления экстрагента;  $m_2$  - масса пустого бюкса;  $V$  - объем пробы.

## 2.24. Определение содержания железа

Железо почти всегда присутствует в природных водах, так как оно повсеместно рассеяно в горных породах. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен мг/л) наблюдается в подземных водах. Повышенное содержание железа наблюдается также в болотных водах. Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли мг/л, вблизи болот - единицы мг/л. Повышенное содержание железа (более 1 мг/л) ухудшает качество воды и возможность ее использования для питьевых и технических целей. ПДК для железа (II) составляет 0.5 мг/л, для железа (III) - 0.05 мг/л.

Примерное определение содержания железа. Отмеривают в пробирку 10 мл пробы, прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты, несколько капель 5 % раствора пероксида водорода и примерно 0.5 мл 20% раствора роданида калия. При содержании железа в концентрации около 0.1 мг/л появляется розовое окрашивание раствора, при более высоком содержании - красное.

Количественное определение железа с сульфосалициловой кислотой. К пробе воды объемом 100 мл добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают. Раствор разбавляют дистиллированной водой и фильтруют в мерную колбу на 100 мл. Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 90 мл. Затем добавляют 2 мл  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2н), 2 мл (20 %) раствора сульфосалициловой кислоты и 2 мл раствора аммиака (1:1). Объем доводят до 100 мл, перемешивают и через 5 минут измеряют оптическую плотность при длине волны 430 нм и кювете 2 см.

Реактивы:

1. Стандартные растворы железоммонийных квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$

- а) основной - 0,100 мг Fe /л; 0,8634 г соли растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 литра;
- б) рабочий - 0,010 мг Fe /л; 50 мл основного раствора разбавляют в колбе на 500 мл.
2. Раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 2 н. 107 г соли растворяют в 1 литре дистиллированной воды.
3. Раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чда, 1:1.
4. Сульфосалициловая кислота - 20 %.
5. Азотная кислота, чда, концентрированная.
- Построение градуировочной кривой. В ряд стаканов наливают 0,1,2,4,10,20,40,60,80,100 мл рабочего стандартного раствора (0,01 мг Fe /л), что соответствует концентрациям 0; 0,1; ,2; 0,4; 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг Fe/л.

## 2.25. Определение синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) неионогенного происхождения.

**Ход определения.** К 5 мл пробы добавляют 20 мл раствора роданокобальта аммония (при температуре 15 –20° С) в делительную воронку на 50 мл. Содержимое воронки взбалтывают 1 минуту и дают постоять 5 минут. Прибавляют 4 мл хлороформа, взбалтывают 1 минуту и оставляют до расслоения жидкости. Слой хлороформа сливают через маленькую воронку (в которую предварительно вкладывают тампон ваты, пропитанной хлороформом) в калиброванную пробирку вместимостью 10 мл. Извлечение повторяют еще одной порцией хлороформа 4 мл и третьей порцией 2 мл, собирая хлороформные экстракты. Опускают ее в водяную баню 20°С и если надо, доливают хлороформом до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при длине волны 440 нм в кювете на 2 см.

В качестве стандартного раствора используют ОП -10 или другие СПАВ и строят градуировочный график в диапазоне концентраций от 0 до 5 мг/л.

## 2.26. Определение жесткости воды

**Ход определения.** К определенному, точно измеренному объему исследуемой воды добавляют дистиллированную воду до 100 мл, 5 мл аммиачного буферного раствора, 1 мл  $\text{Na}_2\text{S}$ , 5 капель гидроксилamina, 5–6 капель индикатора и медленно титруют раствором трилона Б, хорошо перемешивая до изменения цвета раствора.

Жесткость рассчитывают по формуле: где  $\text{Ж} = 1000 \times A \times K \times N / V$  мг-экв./л

V - объем пробы, мл; N - нормальность трилона Б; A - число мл трилона Б, пошедших на титрование; K - поправочный коэффициент раствора трилона Б к данной нормальности .

Реактивы:

1. Раствор трилона Б - 0,1 н (18,60 г на 1 л).
2. Буферный раствор (20 г хлорида аммония, 100 мл 25 % раствора аммиака смешивают и доводят дистиллированной водой до 1л).
3. Растворы индикаторов: эриохром черный Т или хромовый темно синий: 0,5 г одного из индикаторов растворяют в 20 мл аммиачного буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом.
4. Раствор сульфида натрия, 2 - 5 % раствор в полиэтиленовой склянке.
5. Натрий N, N-диэтилдитиокарбамид, 3 % раствор.
6. Раствор солянокислого гидроксилamina (1 г на 100 мл).
7. Раствор соли магния 0,01 н раствор - стандарт.

## 2.27. Определение содержания кальция и магния

**Ход определения.** В коническую колбу помещают 100 мл исследуемой воды, прибавляют 1-2 мл 10 % раствора гидроксида натрия. Для устранения влияния Mn, Cu, Zn вносят после подщелачивания 5 капель солянокислого гидроксилamina и 1 мл сульфида натрия. Затем добавляют 10 капель спиртового раствора мурексиды или приблизительно

100 мг сухой смеси мурексида с хлоридом натрия и сразу титруют раствором трилона Б до появления интенсивного фиолетового окрашивания - содержание ионов кальция. После этого титрованный раствор нейтрализуют 1 н раствором соляной кислоты (2-3) мл. При дальнейшем нагревании этого раствора с прибавлением 1 капли бромной воды достигается разложение мурексида. Затем добавляют 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, 6 капель индикатора хрома темно синего или хромогена черного Т и титруют трилоном Б до получения синего или синего с зеленоватым оттенком окрашивания - содержание ионов магния.

Расчет:  $X = a \times N \times 1000 / v$  мг-экв.; а - количество трилона Б, мл; N - истинная нормальность трилона Б, моль/л; V - объем воды, взятой для исследования, мл.

$$X_{Mg} = a \times 12,6 \times 1000 / V = \text{мг } Mg^{2+} / \text{л};$$

$$X_{Ca} = a \times 20,04 \times 1000 / V = \text{мг } Ca^{2+} / \text{л}.$$

Реактивы:

1. 0,1 или 0,05 н раствор трилона Б.
2. Хлоридно-аммиачный буфер (100 мл 20 % раствора  $NH_4Cl$  и 100 мл 20 %  $NH_3$  доводят дистиллированной воды).
3. 10 % раствор NaOH.
4. Хромоген черный или хром темно синий кислотный.
5. Мурексид, смесь с поваренной солью 1:99 или 5:95.
6. 1 н раствор HCl (83,5 мл концентрированной кислоты доводят до 1 литра дистиллированной водой).

### Контрольные вопросы.

1. Определение содержания нитритов в воде.
2. Перманганатная окисляемость воды. Методика определения.
3. Химическое потребление кислорода (бихроматная окисляемость). Методика определения.
4. Биохимическое потребление кислорода. Методика определения.
5. Определение содержания растворенного кислорода.
6. Щелочность воды. Методика определения.
7. Кислотность воды. Методика определения.
8. Взвешенные вещества. Определение в воде.
9. Подготовка проб воды к анализу.
10. Определение запаха воды.
11. Определение цветности воды.
12. Определение прозрачности воды.
13. Правила и методы отбора проб воды.
14. Способы консервации проб воды.

### Задачи для самостоятельного решения.

1. Определите суточный расход хлора на хлорирование воды в городе с миллионом жителей, если принять, что расход воды на человека 350 л, а норма расхода хлора  $2 \cdot 10^{-4}$  г/л. Ответ: 70 кг.

2. Какова минимальная суммарная масса каждого из перечисленных металлов, которые могут ежедневно проходить через городскую сеть водоснабжения мощностью  $1 \cdot 10^7$  л в день, если концентрация этих металлов не должна превышать: цинка - 5 мг/л, кадмия - 0,01 мг/л, марганца - 0,05 мг/л, меди - 1 мг/л. Ответ: 50; 0,1; 0,5; 10 кг.

3. Сколько л морской воды нужно обработать, чтобы получить  $10^8$  кг брома, если концентрация брома 0,67 г/кг или  $8,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Ответ:  $1,5 \cdot 10^{13}$  л.



4. Кислотные дожди попадают в почву и разрушают нерастворимые соединения металлов, например оксиды. Таким образом, тяжелые металлы в избыточных количествах попадают в воду, а затем в кровь животных и человека, вызывая различные заболевания и массовую гибель рыбы. В состав глины входит 10-40 % оксида алюминия. Какое количество алюминия окажется в воде, если вместе с осадками выпало 10- т серной кислоты. Ответ: 1,837 тонн.

5. В пресной воде, предназначенной для водоснабжения, концентрация ионов кальция составляет  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а концентрация бикарбонат - иона равна  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Какие количества гидроксида кальция и карбоната натрия необходимы для снижения уровня содержания ионов кальция в четыре раза, если требуется подготовить  $1 \cdot 10^7$  л воды. Ответ: 583 и 240,5 кг.

6. Содержание фосфора в морской воде составляет 0,07 г фосфора на  $10^6$  г воды. Если весь этот фосфор находится в виде фосфат - иона, то каковы будут молярные концентрации фосфата? Ответ:  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

7. Согласно имеющимся оценкам, все реки мира ежегодно приносят в мировой океан  $4 \cdot 10^{15}$  г растворенных солей. Какую долю в % по массе составляет это ежегодное поступление от полного количества солей, растворенных в океане? Объем воды мирового океана 1,35 млрд. км<sup>3</sup>, соленость воды мирового океана 35 г/кг, т.е. 3,5 %. Плотность морской воды принять 1 кг/м<sup>3</sup>. Ответ: 0,00846 %.

8. В аквариум вместимостью 20 л просыпалось 100 г натриевой селитры ( $\omega = 80$  %). Сколько времени есть в запасе, чтобы достать новую, пригодную для содержания золотых рыбок воду, если известно, что при концентрации нитрат - ионов 6 г/л рыбки погибают через 6,5 часов, при концентрации 5 г/л - через 37 часов, при 4 г/л - через 80 часов. Ответ: 4 г/л.

10. В воде содового источника объемом 1 л содержится 0,1 моль гидрокарбонат - ионов. Рассчитайте, сколько моль натрия - ионов содержится в стакане такой воды емкостью 200 мл. Какое физиологическое действие на организм может оказать такая вода? Ответ: 0,02 моль/л.

11. Фтор поступает в организм человека с продуктами питания и водой. В некоторых районах содержание фтористых солей в питьевой воде в пересчете на фторид натрия составляет 2 мг/л. Считая, что человек в среднем потребляет в сутки 2 л воды, вычислите сколько фтора вводится ежедневно в организм человека? Напишите уравнение диссоциации фторида натрия и укажите в каком виде фтор поступает в организм. К чему может привести избыток фтора в организме? Ответ: 1,8 мг.

12. ПДК железа в воде 0,3 мг/л. Содержание железа в Тамбовской области превышено в 4 раза. Это приводит к повышению заболеваемости желудочно-кишечного тракта, ишемической болезни сердца. Предложите способы обезвреживания, учитывая, что в данной области ионы железа находятся в виде гидрокарбоната железа (II), который может перейти в осадок - гидроксид железа (III). Напишите уравнения реакций этого перехода ( $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

13. Химкомбинат по производству азотных удобрений из-за поломки главного конвейера допустил сброс нитрата аммония в близлежащее озеро. Выживут ли ушастые окуни, живущие в озере, если известно, что сбросили 30 т нитрата аммония, а объем озера - 5 тыс. л. Токсическая концентрация нитрата аммония для ушастых окуней составляет 800 мг/л. Ответ:  $6 \cdot 10^6$  мг/л.

14. Для определения содержания сульфат - ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,1115 М раствора хлорида бария. Не фильтруя осадок сульфата бария, добавили к смеси аммонийный буфер, содержащий комплексопат магния, и оттитровали 14,00 мл 0,01242 М ЭДТА. Вычислить концентрацию сульфат - ионов (мг/л). Ответ: 67,16 мг/л.

15. Определите молярную концентрацию хлора в воде, если для его удаления из воды объемом  $1 \text{ м}^3$  потребовался раствор тиосульфата натрия объемом 500 мл ( $c = 0,1 \text{ моль/л}$ ). Ответ:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

16. Гидроксид магния получают из морской воды путем осаждения ионов магния известковым молоком. Сколько кубометров воды нужно переработать, чтобы получить 1 т гидроксида магния, если общая минерализация морской воды составляет 35 г/л, причем содержание магния в виде хлорида составляет 9,44 %? Ответ:  $495,7 \text{ м}^3$ .

17. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью 500 мл. В первую склянку (рабочий опыт) ввели 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$  и 3,00 мл щелочного раствора йодид - йодатной смеси; во вторую (контрольный опыт) - 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$ , 3,00 мл  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$  и 5,00 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,19 г/мл). После соответствующей обработки из каждой склянки отобрали по 100 мл раствора. На титрование йода в 100 мл раствора было израсходовано 10,25 мл в рабочем опыте и 2,20 мл 0,01 н раствора тиосульфата натрия в контрольном опыте ( $K = 1,1440$ ). Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. Ответ: 7,41 мг/л.

18. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы. В первую склянку емкостью 200 мл (рабочий опыт) ввели 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$  и 3,00 мл щелочного раствора йодид-йодатной смеси; во вторую емкостью 180 мл (контрольный опыт) - 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$ , 3,00 мл  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$  и 5,00 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,19 г/мл). После соответствующих операций на титрование йода в рабочем опыте израсходовано 8,76 мл и 1,40 мл раствора тиосульфата натрия в контрольном опыте  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{O}_2) = 0,0002600 \text{ г/мл}$ . Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. Ответ: 9,75 мг/л.

19. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью 330,0 мл (рабочий опыт) и 340,0 мл (контрольный опыт). В первую склянку ввели 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$  и 3,00 мл щелочного раствора йодид-йодатной смеси; во вторую - 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$ , 3,00 мл  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$  и 5,00 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,19 г/мл). После соответствующих операций на титрование йода в рабочем опыте израсходовано 8,40 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия ( $K = 0,7810$ ), а на титрование йода в контрольном опыте - 4,25 мл того же раствора. Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. Ответ: 9,96 мг/л.

20. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью 295,2 мл (рабочий опыт) и 250,0 мл (контрольный опыт). В первую склянку ввели 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$  и 3,00 мл щелочного раствора йодид-йодатной смеси; во вторую (контрольный опыт) - 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$ , 3,00 мл  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$  и 5,00 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,19 г/мл). После соответствующей обработки на титрование йода в рабочем опыте израсходовано 6,20 мл раствора тиосульфата натрия  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01581 \text{ г/мл}$ , а на титрование йода в контрольном опыте - 2,80 мл того же раствора. Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. Ответ: 7,76 мг/л.

21. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью 315,0 мл (рабочий опыт) и 290,0 мл (контрольный опыт). В первую склянку ввели 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$  и 3,00 мл щелочного раствора йодид-йодатной смеси; во вторую (контрольный опыт) - 1,00 мл  $\text{MnCl}_2$ , 3,00 мл  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$  и 5,00 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,19 г/мл). После соответствующей обработки на титрование йода в рабочем опыте израсходовано 15,40 мл раствора тиосульфата натрия  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Fe}) = 0,002234 \text{ г/мл}$ , а на титрование йода в контрольном опыте - 3,60 мл того же раствора. Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. Ответ: 11,75 мг/л.

22. Для определения сульфат ионов пробу воды обработали катионитом в н-форме. На титрование 100 мл полученной воды после соответствующей обработки было израсходовано 12,20 мл 0,1 н раствора нитрата свинца  $K[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,8875$ . Вычислить содержание сульфат ионов в мг/л анализируемой воды. Ответ: 519,7 мг/л.

23. Для определения сульфат ионов пробу воды обработали катионитом в н-форме. На титрование 200 мл воды после соответствующей обработки было израсходовано 15,40 мл 0,05 н раствора нитрата свинца  $K[Pb(NO_3)_2] = 1,246$ . Вычислить содержание сульфат ионов в мг/л анализируемой воды. Ответ: 230,2 мг/л.

24. При определении свободного диоксида углерода на титрование 200 мл воды было израсходовано 1,80 мл 0,01 н ( $K = 0,9930$ ) раствора едкого кали в присутствии фенолфталеина. Вычислить содержание  $CO_2$  в анализируемой пробе в мг/л. Ответ: 2,18 мг/л.

25. На титрование 200 мл воды в присутствии фенолфталеина израсходовано 2,20 мл раствора едкого натра ( $T_{NaOH} = 0,0003628$  г/мл). Сколько мг свободного диоксида углерода содержалось в 1 л анализируемой воды? Ответ: 1,99 мг/л.

26. Для определения железа в воде колориметрическим методом в две мерные колбы емкостью 25,00 мл ввели в первую 6,00 мл и во вторую 9,00 мл стандартного раствора железа ( $T_{Fe} = 0,0100$  г/мл), в третью колбу - 20 мл испытуемого раствора. После добавления соответствующих реактивов были определены оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре:  $A_1 = 0,33$ ;  $A_2 = 0,63$ ;  $A_x = 0,51$ . Вычислить содержание железа в анализируемой воде в мг/л. Ответ: 3,9 мг/л.

27. Для определения железа в воде в мерных колбах емкостью 50,00 мл были приготовлены стандартный и испытуемый растворы. Для приготовления стандартного раствора взяли 8,00 мл раствора соли железа (III) ( $T_{Fe} = 0,0100$  г/мл), а для приготовления испытуемого - 25,00 мл воды. После добавления соответствующих реактивов оптические плотности растворов определили на фотоэлектроколориметре:  $A_{ст} = 0,65$ ;  $A_x = 0,62$ . Вычислить концентрацию железа в испытуемой воде в мг/л. Ответ: 3,05 мг/л.

28. На титрование 200 мл воды из Невы было затрачено 2,25 мл 0,1 н раствора  $KMnO_4$  ( $K = 0,8466$ ). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 7,6 мг/л. Ответ: 7,62 мг/л.

29. На титрование 100 мл воды из Амура было затрачено 2,80 мл 0,1 н раствора  $KMnO_4$  ( $K = 0,9450$ ). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 21,2 мг/л. Ответ: 21,16 мг/л.

30. На титрование 200 мл воды из Волги было затрачено 2,40 мл раствора  $KMnO_4$  ( $T_{KMnO_4/O} = 0,0008240$  г/мл). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 5,5 мг/л. Ответ: 9,89 мг/л.

31. Вода Волги содержит 3,32 мг-экв/л карбонатной жесткости, 6,52 мг-экв/л общей жесткости, 1,56 мг-экв/л магния и 11,0 мг-экв/л свободного диоксида углерода. Сколько мг  $CaO$  и  $Na_2CO_3$  для пробного умягчения 1 л воды содово-известковым методом. Ответ: 165 мг; 196 мг.

32. Осадок оксида серебра (I) при контакте с водой в небольшой степени переходит в раствор. Укажите молекулярную формулу соединения, в виде которого серебро находится в воде. Определите pH его насыщенного раствора при 25°C. Предельно допустимая массовая концентрация ионов  $Ag^+$  в питьевой воде составляет 0,01 мг/л. Докажите расчетом, что значение той же величины в насыщенном растворе над твердым  $Ag_2O$  превышает предельно допустимое. Во сколько раз надо разбавить насыщенный раствор, чтобы эти значения стали равными?

33. Во сколько раз за сутки растение элодея канадская массой 200 кг может снизить концентрацию гидрокарбоната кальция в водоеме объемом 1000 м<sup>3</sup>, если 100 кг этого растения за 10 часов вызывают осаждение 2 кг углекислого кальция? Начальная равновесная концентрация  $[CO_2] = 30$  мг/л. Ответ: в 1,2 раза.

36. Массовая доля йода в морской воде  $5 \cdot 10^{-6}$  %, в морских водорослях - 0,5 %, зола морских водорослей содержит 2-3 % йода в виде солей. Зола обрабатывается водой и упаривается. Хлориды и сульфаты, содержащиеся в золе, выпадают в осадок, а йодиды как более растворимые остаются в растворе. Йод получают обработкой маточного раствора хлором или оксидом марганца (IV) в кислой среде. Напишите уравнения реакций

получения йода. Какую массу золы нужно обработать для получения йода массой 1 кг?. Какую массу морских водорослей нужно для этого сжечь? В каком объеме воды будет содержаться эта масса йода? Ответ: 40 кг; 200 кг;  $2 \cdot 10^7$  кг.

37. pH крови здорового человека составляет 6,35, желудочного сока - 1,5. Рассчитайте концентрацию водородных ионов в крови и желудочном соке.

### 3. Методы очистки воды

#### Методы очистки воды на основе классификации примесей по фазово-дисперсному состоянию.

Методы очистки воды от каждой группы примесей базируются на процессах, протекающих под воздействием сил, наиболее эффективно влияющих на данную дисперсную систему. Так для удаления взвесей (1 группа примесей), которые являются кинетически неустойчивыми системами, используют гравитационные и адгезионные силы. При удалении коллоидов и высокомолекулярных веществ (2 группа примесей) используют адгезионные и адсорбционные силы. Для удаления примесей, находящихся в виде молекулярных растворов (3 группа примесей) используются процессы взаимодействия с гетерогенной поверхностью под влиянием межмолекулярных сил. Для удаления примесей ионной степени дисперсности (4 группа примесей) используются силы химических связей, характерные для ионных процессов.

#### 3.1. Удаление из воды грубодисперсных примесей.

Может быть осуществлено применением безреагентных и реагентных методов. Осветление воды осуществляется в отстойниках различной конструкции фильтрованием, центрифугированием, флотацией. Реагентные методы - обработка химическими веществами - коагулянтами, флокулянтами, которые обеспечивают более полное и быстрое осаждение взвешенных частиц. Кроме того, при биологических загрязняющих веществах применяют окислители (озон, хлор и его производные), излучение, ультразвук, тепловую обработку.

##### Работа № 1. Определение показателя фильтруемости.

Определение основано на сравнении скорости фильтрования исследуемой и дистиллированной воды через фильтр с разной загрузкой.

Для этого разные объемы исследуемой и дистиллированной воды пропускают через фильтр с загрузкой из кварцевого песка ( $h_{\text{фильтра}} = 500$  мм,  $\varnothing = 50$  мм, размер частиц песка 1,2 мм), отмечают время фильтрования дистиллированной воды  $t_d$  и исследуемой воды  $t_{\text{иссл.}}$  и вычисляют коэффициент фильтруемости  $\Phi$  по формуле:  $\Phi = t_d / t_{\text{иссл.}}$ .

##### Работа № 2. Удаление грубодисперсных примесей методом флотации.

**Ход определения.** К 250 мл исследуемой воды, содержащей примеси (частицы кварцевого песка, 0,5 г талька) добавляют флотоагент - раствор олеата натрия (5 мг/л). Объем раствора олеата натрия подбирают, добавляя постепенно разные количества его (5, 10 и 15 мл). Все тщательно перемешивают и поочередно вносят в колонку для флотации. Процесс флотации проводят в течение 30 минут. Для исследования зависимости количества удаленных примесей от времени флотации концентрацию флотоагента берут постоянной, а время изменяют. По истечении указанного времени собирают пену с вынесенными частицами примеси, высушивают при  $105^\circ\text{C}$  и взвешивают на аналитических весах. Данные заносят в таблицу:

№ опыта	Время флотации, мин	Концентрация флотоагента, мг/л	Масса концентрата, г	Вывод
---------	---------------------	--------------------------------	----------------------	-------

### 3.2. Удаление из воды примесей коллоидной степени дисперсности.

Большинство веществ, обуславливающих цветность и мутность воды, находится в воде в коллоидном состоянии.

Цветность воды обусловлена гуминовыми веществами, мутность - мельчайшими глинистыми и почвенными частицами, а также кремниевой кислотой. Все эти частицы представляют собой отрицательно заряженные коллоиды.

Для очистки воды от всех находящихся в ней загрязнений в воду вводят соли - коагулянты. В качестве коагулянтов на водопроводах применяют сульфат алюминия, хлорид железа и смешанный коагулянт, состоящий из сульфата алюминия и хлорида железа, взятых в соотношении 1:1. Реже применяют сульфаты железа (III) и железа (II).

Сущность очистки коагуляцией заключается в том, что коагулянты гидролизуются в воде, образуя коллоидные гидроксиды алюминия и железа, которые являются основным действующим началом при очистке воды. Они адсорбируют на своей поверхности различные окрашенные примеси воды и обесцвечивают ее. При очистке коагуляцией достигается также и ее осветление за счет удаления мелких взвешенных частиц (мути), захватываемых оседающими хлопьями гидроксидов железа или алюминия в результате прилипания и ортокинетической коагуляции.

При малой концентрации гидрокарбонатов в воде выделяющаяся при гидролизе кислота может не полностью связаться, и гидролиз протекает не полностью. В результате ухудшается процесс хлопьеобразования, и в воде появляются остаточные количества алюминия и железа. Для более полного протекания гидролиза проводят известкование воды - в нее добавляют при коагуляции известковое молоко, нейтрализующее выделяющуюся при гидролизе кислоту. Известковое молоко добавляют точно по расчету, так как избыток может привести к растворению гидроксида алюминия.

При наличии в воде большого количества органических загрязнений коагуляция протекает неудовлетворительно и увеличивается расход коагулянта. В этом случае одновременно с коагулянтами в воду вводят хлор (прехлорирование), который разрушает органические вещества и улучшает процесс очистки воды.

Процесс очистки природной воды коагуляцией характеризуется показателем обесцвечиваемости и осветляемости.

**Показатель обесцвечиваемости воды - Об** - это дробь, числителем которой является единица, а знаменателем - наименьшая доза коагулянта  $D_{\text{коаг}}$  в мг/л, при которой цветность очищенной воды равна 20°:  $\text{Об} = 1 / D_{\text{коаг}}$ .

**Показатель осветляемости воды - Ос** - это дробь, числителем которой является единица, а знаменателем - наименьшая доза коагулянта в мг/л, при которой прозрачность очищенной воды равна 30 см.

При хлорировании и известковании в числителе вместо единицы ставится доза хлора или извести в мг/л, применяющаяся в опытах.

**Оптимальной дозой коагулянта  $D_{\text{опт}}$**  называется наименьшая доза его, обеспечивающая требуемые ГОСТом цветность очищенной воды (20°) и прозрачность (30 см). Предельная величина оптимальной дозы коагулянта ограничивается щелочностью воды.

Оптимальную дозу коагулянта, при которой процесс коагуляции протекает нормально, вычисляют по формуле: для  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  -  $D_{\text{опт},1} = \text{Щ} - \text{Щ}_{\text{резерв}} / 0,0052$ , для  $\text{FeCl}_3$  -  $D_{\text{опт},2} = \text{Щ} - \text{Щ}_{\text{резерв}} / 0,018$ , где Щ - щелочность воды, мг-экв/л;  $\text{Щ}_{\text{резерв}}$  - задаваемая резервная щелочность, мг-экв/л.

**Работа № 3. Сравнение эффективности очистки воды различными коагулянтами в зависимости от температуры воды.**

Протекание процессов коагуляции при применении сульфата алюминия в значительной степени зависит от температуры очищаемой воды. При низких температурах

(1-2°C) замедляются процессы образования и оседания хлопьев гидроксида алюминия и в воде накапливаются большие количества остаточного алюминия, что является причиной отлежек (образования осадков  $Al(OH)_3$  при стоянии воды). В зимнее время необходимо применение других коагулянтов, менее чувствительных к температуре воды.

Смешанный коагулянт, приготовленный из сульфата алюминия и хлорида железа (Ш) в соотношении 1:1, не дает отлежки даже при низкой температуре, поскольку образование и осаждение хлопьев быстро заканчивается.

Экономия при применении смешанного коагулянта достигает летом 25 % и зимой 60-65 % зимой по сравнению с таковым для сульфата алюминия.

**Ход определения.** Определяют предварительно цветность, прозрачность и pH неочищенной воды.

В 12 цилиндров наливают по 250 мл исследуемой воды. Дозу коагулянта принимают 200 мг/л. Известковое молоко прибавляют из расчета для нейтрализации кислоты. Температуру воды поддерживают в первых шести цилиндрах 19-20°C, а в остальных - 3-5°C (цилиндры 7-12 охлаждают).

В цилиндры прибавляют растворы коагулянта (25 мг/мл) и известкового молока (1 мг/мл) в таких количествах:

Номер цилиндра.....	1;7	2;8	3;9	4;10	5;11	6;12
Количество раствора сульфата алюминия, мл.....	2	2	-	-	1	1
Количество раствора хлорида железа (Ш), мл.....	-	-	2	2	1	1
Количество раствора известкового молока, мл.....	-	8	-	25	-	16,5
Доза извести, мг/л.....	-	32	-	100	-	66

После прибавления раствора коагулянта и известкового молока воду перемешивают трехкратным опрокидыванием закрытых пробками цилиндров и отмечают время введения реагентов.

При отстаивании воды в цилиндрах отмечают время начала образования хлопьев, начала оседания хлопьев, время окончания оседания хлопьев и величину хлопьев. Наблюдения проводят каждые 15 минут.

Контролирующим фактором полноты хлопьеобразования является определение остаточного железа и остаточного алюминия в воде.

Остаточное железо определяют колориметрическим методом с роданидом аммония. Остаточный алюминий определяют также колориметрически: к 100 мл исследуемой воды прибавляют 1 мл насыщенного карбоната аммония и 1 мл 0,1 % раствора гематоксилина. Через 15 мин приливают 1 мл 30 % раствора уксусной кислоты. Образующуюся при наличии ионов алюминия розово-фиолетовую окраску сравнивают со шкалой стандартов, содержащих 1, 2, 3, 4, 5, 10 мг/л алюминия.

Результаты опытов записывают в виде таблицы:

номер цилиндра	название коагулянта и доза, мг/л	Доза извести, мг/л	Время начала образования хлопьев, мин	Время начала оседания хлопьев, мин	Время окончания оседания хлопьев, мин	Показатели после очистки воды коагуляцией						Примечание
						цветность, град	прозрачность, см	щелочность, мг-экв/л	pH	остаточное количество Al, мг/л	остаточное количество Fe, мг/л	

						Показатели после очистки воды коагуляцией						

### 3.3. Удаление из воды примесей молекулярной степени дисперсности.

Для удаления примесей молекулярной степени дисперсности широкое применение находят сорбционные методы очистки воды.

Для устранения запаха, обесцвечивания вод применяют уголь, который добавляют непосредственно в воду перед другими методами обработки (статическая адсорбция), либо пропускают воду через фильтр с углем (динамическая адсорбция).

Определяющими условиями для эффективного применения сорбционных методов очистки вод являются: правильный подбор сорбента, выбор условий для проведения процесса и регенерация сорбента.

#### Работа №4. Адсорбционная очистка воды активированным углем в динамических условиях.

При очистке воды методом адсорбции в динамических условиях адсорбент используют для загрузки фильтров. Адсорбционная емкость сорбента в динамических условиях приближается к значениям адсорбционной емкости в статических условиях при одной и той же величине равновесных концентраций. При фильтровании однокомпонентной системы через слой сорбента происходит перемещения фронта адсорбции (процесса насыщения слоя сорбента), вплоть до полного насыщения всего сорбента и проскока сорбируемого вещества за пределы слоя сорбента. Защитное действие слоя сорбента, характеризующее активность данного сорбента по отношению к удаляемому веществу, определяется динамической активностью слоя сорбента, скорости фильтрования и концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость защитного действия загрузки фильтра  $\tau$  от высоты фильтра  $L$  графически описывается кривой ОАВ (рис. 3.1). Стадия формирования фронта адсорбции характеризуется кривой ОА.  $\tau$  - характеризует время защитного действия загрузки.

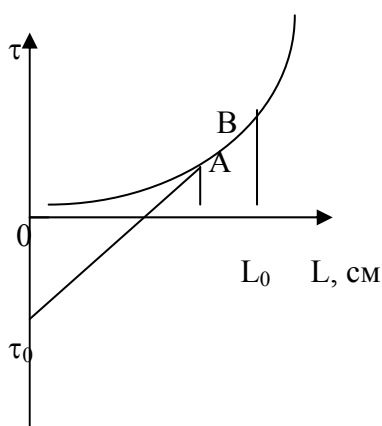


Рис. 3.1. Зависимость защитного действия загрузки фильтра  $\tau$  от высоты фильтра  $L$  при адсорбции в динамических условиях.

**Ход определения.** Исследуемую воду, содержащую вещества, которые обуславливают цветность воды (гуминовые кислоты, различные красители, попадающие со сточными водами), пропускают через фильтр с загрузкой из активированного угля  $m$ .

Фильтрование проводят со скоростью  $10 \text{ м}^3 (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Объемную скорость фильтрования  $V$  рассчитывают по формуле:  $V = 10S \cdot 10^6 / 60 \cdot 10^4$  мл/мин, где  $10$  - линейная скорость,  $\text{м}^3$

(м<sup>2</sup>·ч);  $S = \pi d^2/4$  - площадь колонки, см<sup>3</sup>;  $d$  - диаметр колонки, см;  $10^6$  - коэффициент пересчета м<sup>3</sup> в см<sup>3</sup>; 60 - коэффициент пересчета 1 ч в минуты;  $10^4$  - коэффициент пересчета м<sup>2</sup> в см<sup>3</sup>.

Профильтрованную воду собирают порциями по 100 мл и определяют цветность по шкале цветности или на фотоколориметре.

На основании экспериментальных данных строят график в координатах объем профильтрованной воды, мл - цветность или концентрация раствора красителя (рис. 3.2).

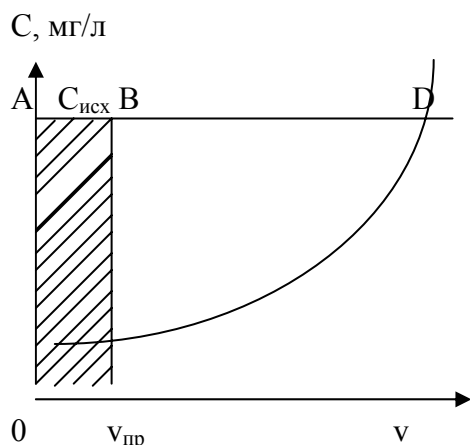


Рис. 3.2. Зависимость количества сорбируемого вещества от объема профильтрованной воды.

На основании графика рассчитывают емкость фильтра до проскока и полную динамическую емкость фильтра.

Емкость до проскока:  $a_{пр} = C_{исх} \cdot V \cdot 100 / m \cdot 10^3 \%$ , где  $C_{исх}$  - исходная концентрация красителя до адсорбции, мг/мл;  $V$  - объем фильтрата до проскока красителя, л;  $m$  - навеска угля, г;  $10^3$  - коэффициент пересчета мг в г; 100 - коэффициент пересчета в проценты.

Эту емкость можно определить графически по площади прямоугольника ABC. Полную динамическую емкость угля  $a_{полн}$  рассчитывают графически:

$a_{полн} = S \cdot 100 / m \cdot 10^3$ , где  $S$  - площадь, ограниченная выходной кривой (площадь OADC).

Полученные данные записывают в виде таблицы:

номер пробы	m, г	Высота слоя угля в колонке h, мм	d, см	S, см <sup>2</sup>	V, мл/мин	Исходна я цветность, град, или концентраци я красителя, мг/л	После фильтрования
							цветность, град, или концентрация красителя

### 3.4. Удаление из воды примесей ионной степени дисперсности.

Примеси ионной степени дисперсности удаляют, связывая ионы в малорастворимые и слабодиссоциированные соединения при помощи химических реагентов.

Выбирая реагент, исходят из величин произведения растворимости образующихся соединений, причем, чем меньше их значения, тем больше полнота очистки, особенно при избытке иона осадителя.

Для удаления примесей ионной степени дисперсности применяют также ионообменные смолы, методы дистилляции, вымораживания, экстракции.

Примерами удаления примесей ионной степени дисперсности являются методы обессоливания и умягчения воды, а также удаления из воды железа, марганца и т.д.



## Работа № 5. Удаление железа из воды.

Железо в воде находится в виде различных соединений, в зависимости от источника: в поверхностных водах - в виде тонкодисперсной взвеси гидроксида или входит в состав органокомплексов. В подземных водах - чаще всего в виде гидрокарбоната железа (II).

Из поверхностных вод железо удаляют коагуляцией, если оно находится в виде коллоидов. Если входит в состав органокомплексов, то разрушают окислителями - хлором, озоном и другими с последующим удалением железа коагуляцией или известкованием. Из подземных вод двухвалентное железо обычно удаляют аэрированием или фильтрованием через фильтр с загрузкой из «черного песка» (песок, обработанный перманганатом калия, имеет черный цвет в результате сорбции диоксида марганца).

Для выбора метода удаления железа из воды проводят пробное удаление: упрощенной аэрацией и фильтрованием; аэрацией и фильтрованием после окисления железа (II) в железо (III); коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием; известкованием, отстаиванием и фильтрованием; хлорированием и коагуляцией или хлорированием и известкованием с последующим фильтрованием.

*Удаление железа из воды упрощенной аэрацией и фильтрованием.*

**Ход определения.** Через фильтр ( $h = 500$  мм,  $d = 50$  мм) с загрузкой из песка с размером зерен 0,8 - 1,8 мм пропускают 10 % раствор перманганата калия до образования черной пленки, затем промывают дистиллированной водой, пока вода на выходе из фильтра не будет бесцветной. Исследуемую воду с повышенным содержанием железа фильтруют через данный фильтр, контролируя содержание железа, pH, содержание свободной угольной кислоты, гидрокарбонатного и карбонатного иона. Наблюдение желательно вести продолжительное время.

Полученные данные записывают в виде таблицы:

Исходные данные			Время фильтрования	Скорость фильтрации	Объем профильтрованной воды	Данные после фильтрации			Примечание
суммарное содержание железа, мг/л	содержание железа (II), мг/л	содержание железа (III), мг/л				суммарное содержание железа, мг/л	содержание железа (II), мг/л	содержание железа (III), мг/л	

*Удаление железа из воды аэрацией и фильтрованием после окисления железа (II) в железо (III).*

**Ход определения.** Исследуемую воду (5л) пропускают через лабораторный аэрационный прибор, собирают в стеклянный сосуд и выдерживают в нем в течение 45 минут. Аэрационный сосуд состоит из двух медных или стальных сосудов с дырчатыми днищами и приемного стеклянного сосуда емкостью 6 л. Диаметр верхнего разбрызгивающего сосуда 100 мм, нижнего 150 мм. В дне верхнего и нижнего сосудов имеется соответственно 100 и 225 отверстий диаметром 0,5 мм.

Цикл повторяют два раза, оставляют в покое на 45 минут, пропускают через простой фильтр (как в предыдущей работе, только с загрузкой из простого песка) и определяют содержание железа.

*Удаление железа из воды коагуляцией.*

**Ход определения.** В пять стеклянных сосудов емкостью 0,5 л наливают исследуемую воду и добавляют насыщенный раствор извести: в первый сосуд - 20 мл/л, во второй - 40 мл/л, в третий - 60 мл/л, и т. д. Содержимое сосудов перемешивают, отстаивают в течение 1 - 2 ч и фильтруют через песчаный фильтр.

Первые порции фильтрата (30-50 мл) отбрасывают, а в следующих определяют содержание железа и рН. Примерное определение содержания железа. Отмеривают в пробирку 10 мл пробы, прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты, несколько капель 5 % раствора пероксида водорода и примерно 0.5 мл 20 % раствора роданида калия. При содержании железа в концентрации около 0.1 мг/л появляется розовое окрашивание раствора, при более высоком содержании - красное. Если рН в пробе с наибольшей концентрацией извести ниже 8,35, то опыты повторяют, увеличивая концентрацию извести так, чтобы рН было больше 8,35.

*Удаление железа из воды хлорированием.*

**Ход определения.** В пять стеклянных сосудов емкостью 1-3 л наливают исследуемую воду и затем добавляют хлорную воду с таким расчетом, чтобы доза хлора была 3 мг/л в первом сосуде, 5 мг/л - во втором и т.д. Содержимое сосудов перемешивают и оставляют на 45 минут, после этого фильтруют через песчаный фильтр.

Первые порции фильтрата из каждого сосуда отбрасывают, последующие 100 мл кипятят в течение 20 минут и определяют в них содержание железа. Если содержание железа в фильтрате пробы, в которую добавлена наибольшая доза хлора, высокое, то повторяют определение с большими дозами хлора.

Полученные результаты оформляют в виде таблицы:

Исходные данные			Доза введенного раствора извести, мл	Данные после удаления железа		Примечание
№ колбы	содержание железа (Ш), мг/л	рН		Содержание железа (Ш), мг/л	рН	

### Задачи для самостоятельного решения.

1. Оптимальная для здоровья человека массовая концентрация ионов фтора в питьевой воде составляет 1,25 мг/л. Установите, будет ли (да, нет) при 25°C годной для питья вода, прошедшая очистку от фторид ионов осаждением фторида кальция (без применения избытка ионов кальция).

2. Предельно допустимая концентрация катионов свинца (П) в промышленных сточных водах равна 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли (да, нет) очистка сточных вод от свинца осаждением: а) хлорида; б) сульфата; в) ортофосфата свинца (П) при 25°C.

3. Для осветления питьевой воды к ней добавляют сульфат алюминия. Образуется гидроксид алюминия, студнеобразные хлопья которого хорошо сорбируют взвешенные в воде частицы. Установите остаточную концентрацию катионов алюминия в воде с рН 6,55 при 25°C.

4. Два цеха направляют сточные воды в общий коллектор. Первый сток ( $20 \text{ м}^3/\text{мин}$ ) содержит хлорид кальция с массовой концентрацией  $0,733 \text{ г/л}$ , а второй сток ( $10 \text{ м}^3/\text{мин}$ ) - сульфат калия с концентрацией  $1,185 \text{ г/л}$ . Определите будет ли (да, нет) при  $25^\circ\text{C}$  происходить засорение коллектора осадком?

5. Предельно допустимая массовая концентрация ионов меди в воде составляет  $0,1 \text{ мг/л}$ . Для очистки промышленных стоков от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  осаждают гидроксид меди (II) добавлением щелочи. Какое значение pH при  $25^\circ\text{C}$  необходимо поддерживать в растворе для снижения содержания ионов меди до предельно допустимого?

6. Промышленные стоки некоторого предприятия содержат серебро (в виде ионов  $\text{Ag}^+$ ). Перед их сбросом проводится осаждение  $\text{AgCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  и концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  равной  $0,001 \text{ моль/л}$  (предельно допустимое содержание ионов  $\text{Cl}^-$  в пресной воде). Какая масса (г) серебра рассеивается в окружающую среду за год работы этого предприятия, если дебит сброса  $1000 \text{ л/сутки}$ ? Эффективен ли данный способ очистки?

7. Осадок оксида серебра (I) при контакте с водой в небольшой степени переходит в раствор. Укажите молекулярную формулу соединения, в виде которого серебро находится в воде, и определите pH его насыщенного раствора при  $25^\circ\text{C}$ . Предельно допустимая концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в питьевой воде составляет  $0,01 \text{ мг/л}$ . Докажите расчетом, что значение той же величины в насыщенном растворе над твердым  $\text{Ag}_2\text{O}$  превышает предельно допустимое. Во сколько раз надо разбавить насыщенный раствор, чтобы эти значения стали равными?

8. Определите массу никеля (г), рассеивающегося за год в окружающую среду со сточными водами предприятия (сброс равен  $40\,000 \text{ л}$  в год), если предварительно проводится осаждение гидроксида никеля (II) с помощью  $0,001 \text{ М}$  раствора щелочи при  $25^\circ\text{C}$ . Эффективна ли такая очистка?

9. Определение мышьяка в сточной воде методом сравнения выполняют в среде  $0,04 \text{ М}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  потенциал пика равен  $-0,97 \text{ В}$  насыщенного каломельного электрода. При полярографировании двух стандартных растворов мышьяка с молярными концентрациями  $0,001000$  и  $0,001500$  получены волны высотой  $25,6$  и  $31,5 \text{ мм}$ . Определить молярную концентрацию исследуемого раствора мышьяка, если условия полярографирования одинаковы, а высота волны в этом случае равна  $30,0 \text{ мм}$ . Ответ:  $1,304 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

10. Для определения в сточной воде суммарного содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий и т.д.) их извлекают из воды в виде дитизонатных комплексов четыреххлористым углеродом, далее, после удаления избытка дитизона, обрабатывают солью двухвалентной ртути для перевода в дитизонат ртути, который фотометрируют. Оптическая плотность дитизоната ртути, полученного обработкой  $500 \text{ мл}$  воды, равна  $0,110$  при  $\lambda = 485 \text{ нм}$ .  $500 \text{ мл}$  стандартного раствора, содержащего  $2 \text{ мл}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  с  $T=0,00001542 \text{ г/мл}$ , провели через все стадии анализа аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность его оказалась равной  $0,280$ . Каково суммарное содержание металлов в сточной воде (в  $\text{ммоль/л}$ )? Ответ:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/л}$ ; ниже ПДК.

11. Для определения в сточной воде висмута (в  $\text{мг/л}$ ) пробу ее  $10 \text{ мл}$  поместили в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ мл}$ , подкислили разбавленной азотной кислотой, прибавили раствор висмута-1 (реагент на висмут), довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора при  $\lambda = 440 \text{ нм}$  в кювете с  $l = 2 \text{ см}$  оказалась равной  $0,150$ . Оптическая плотность стандартного раствора, полученного обработкой  $1 \text{ мл}$   $10^{-4} \text{ М}$  раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ , в аналогичных условиях, равна  $0,200$ . Каково содержание висмута в воде? Не превышает ли оно ПДК равное  $0,5 \text{ мг/л}$ ? Ответ:  $1,6 \text{ мг/л}$ ; превышает ПДК.

12. Для определения содержания ацетона в сточной воде используют реакцию конденсации его с фурфуролом; в результате этой реакции образуются соединения, окрашенные в кислой среде в фиолетово-красный цвет, максимум поглощения которого приходится на  $520\text{-}540 \text{ нм}$ . Для анализа отобрали  $200 \text{ мл}$  воды, отогнали из нее  $2/3$  объема, отгон разбавили в мерной колбе вместимостью  $250 \text{ мл}$ . Для анализа отобрали  $2,5 \text{ мл}$  пробы.

По градуировочному графику нашли, что в аликвоте содержится 2,5 мкг ацетона. Определить содержание ацетона в воде (в мг/л). Ответ: 1 мг/л.

13. ПДК для фенола (PhOH) в природной воде равна 0,001 мг/л. Для определения фенолов в воде производства формальдегидных смол 100 мл воды разбавили до 500 мл, пропустили через колонку с активированным углем для удаления примесей, мешающих определению. Далее фенолы проэкстрагировали в кислой среде, к экстракту прибавили 4-аминоантипирин, с которым фенолы при  $pH = 10,00$  образуют окрашенные соединения с максимумом поглощения при  $\lambda = 460$  нм. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,160. Стандартный раствор приготовлен разбавлением 1 мл раствора с  $T(PhOH) = 1$  мкг/мл в мерной колбе вместимостью 500 мл. Оптическая плотность стандартного раствора, проведенного через все стадии анализа, оказалась равной 0,175. Какова концентрация фенола в сточной воде? Можно ли ее выпустить в естественный водоем? Ответ: 9,1 мкг/л; превышает ПДК в 9,1 раза.

14. 50 м<sup>3</sup> сточных вод гальванического цеха содержат сульфат железа (II) с концентрацией 15,2 кг/м<sup>3</sup>. Для осаждения железа используется 0,1 н раствор щелочи. Определить объем раствора щелочи, необходимый для осаждения железа. Ответ: 100 м<sup>3</sup>.

15. В каком объемном соотношении необходимо смешать кислотные стоки, содержащие 4,9 кг/м<sup>3</sup> серной кислоты, и щелочные стоки, содержащие 56 кг/м<sup>3</sup>, для их взаимной нейтрализации. Ответ: 10:1.

16. Предприятие сбрасывает азотнокислые стоки в количестве 150 м<sup>3</sup>/сутки, содержащие 6,3 кг/м<sup>3</sup> азотной кислоты. Какое количество извести необходимо для нейтрализации кислотных стоков? Товарный продукт содержит 50 % CaO. Ответ: 3,840 кг.

17. Сточные воды содержат 7,4 кг/м<sup>3</sup> Ca(OH)<sub>2</sub>, объем стоков составляет 20 м<sup>3</sup>. Какой объем соляной кислоты, концентрация которой равна 7 г/л, требуется для их полной нейтрализации. Ответ: 20 м<sup>3</sup>.

18. Сточные воды, содержащие хлорид железа (III), обрабатывают 0,1 н раствором NaOH. Объем щелочи равен 50 м<sup>3</sup>. Вычислить сколько килограммов гидроксида железа перейдет в осадок. Ответ: 178,5 кг.

19. Сточные воды одного из цехов содержат 12,6 кг/м<sup>3</sup> хлорида марганца. Объем стоков равен 200 м<sup>3</sup>. Для осаждения марганца используется 1 н раствор щелочи. Определить объем раствора щелочи, необходимый для осаждения марганца. Ответ: 40 м<sup>3</sup>.

20. Сточные воды травильного цеха содержат 4,9 г/л серной кислоты и 7,6 г/л сульфата железа (II). Определить необходимое для нейтрализации кислоты и осаждения железа количество извести (CaO), учитывая, что в товарном продукте содержится 50 % оксида кальция. Обработке подвергается 400 м<sup>3</sup> сточных вод. Ответ: 4,48 т.

21. При анализе сточной воды к пробе объемом 100,0 мл добавили 25,00 мл 0,02 М BaCl<sub>2</sub> ( $K = 0,9816$ ) при нагревании. Избыток хлорида бария оттитровали в присутствии аммонийного буфера, содержащего комплексонат магния, и эриохром черный Т, затратив 17,00 мл 0,02 М ЭДТА ( $K = 1,018$ ). Вычислить концентрацию ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (г/л). Ответ: 0,1390 г/л.

22. При определении железа в сточной воде объемом 200,0 мл его окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в соляной кислоте оттитровали 5,14 мл 0,005 М ЭДТА ( $K = 1,101$ ). Найти общую концентрацию (мг/л) железа в воде. Ответ: 7,90 мг/л.

23. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,0 мл сульфат ионы осадили раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ). Избыток ЭДТА оттитровали 15,00 мл хлорида магния ( $K = 0,9987$ ). Определить концентрацию SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ионов (мг/л). Ответ: 361,4 мг/л.

24. На химкомбинате в резервуар с питьевой водой высыпалось из плохо упакованного пакета 3,5 кг гидроксида бария, полностью перешедшего в раствор.

Специалисты СЭС предложили очистить питьевую воду с помощью серной кислоты. Какую массу серной кислоты необходимо взять, если имеется 60 % раствор?

25. С целью обнаружения фенола в промышленных сточных водах используют его способность образовывать окрашенные комплексные соединения с некоторыми неорганическими веществами. Назовите эти вещества. Приведите примеры производств, сбрасывающих в воду отходы, содержащие фенол. Как его можно обезвредить?

26. При очистке воды проводят коагуляцию коллоидных примесей добавлением к воде сульфата алюминия. Образующийся хлопьевидный гидроксид алюминия вызывает осаждение коллоидных частиц. Объясните образование гидроксида алюминия в результате реакции, происходящей в жесткой воде:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 3 \text{CaSO}_4 + 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 6 \text{CO}_2$ .

27. Из 100 мл сточной воды экстрагировали гербицид - которан хлороформом. Экстракт упарили, перенесли в кювету и оттитровали при  $\lambda = 290$  нм уксуснокислым раствором  $\text{HClO}_4$  [ $T(\text{HClO}_4/\text{каторан}) = 0,000300$  г/мл]. Вычислить концентрацию (мг/л) которана в воде по следующим результатам:

Вариант	Оптическая плотность раствора после добавления $\text{HClO}_4$										
	0 мл	0,4 мл	0,8 мл	1,2 мл	1,6 мл	2,0 мл	2,4 мл	2,8 мл	3,2 мл	3,6 мл	4,0 мл
1	0,315	0,215	0,125	0,060	0,035	0,030	0,020	0,015	-	-	-
2	0,345	0,290	0,240	0,190	0,140	0,095	0,070	0,050	0,040	0,030	0,020
3	0,375	0,335	0,300	0,265	0,225	0,190	0,155	0,125	0,100	0,085	0,070

Ответ: 1) 3,45 мг/л; 2) 6,45 мг/л; 3) 9,45 мг/л.

28. Из 250,0 мл сточной воды отогнали анилин с водяным паром и отгон выпарили досуха в присутствии кислоты, остаток растворили в  $V$  мл буферного раствора с pH 3,5,  $V_{\text{ал}}$  мл полученного раствора экстрагировали 4,0 мл хлороформа в присутствии бромкрезолового пурпурового и измерили оптическую плотность органического слоя  $A_x$ .

Для построения градуировочного графика воспользовались стандартным раствором, содержащим 0,30 г/л анилина. Для этого 10,0 мл его разбавили до 500,0 мл водой, отобрали четыре пробы по  $V_{\text{ст}}$  мл, каждую упарили досуха, остаток растворили в 20 мл того же буферного раствора, 2,0 мл полученного раствора экстрагировали и измерили  $A_{\text{ст}}$  аналогично исследуемым пробам:

$V_{\text{ст}}$ , мл	5,0	10,0	15,0	20,0
$A_{\text{ст}}$	0,080	0,165	0,245	0,325

Вычислить концентрацию анилина (мкг/л) в сточных водах по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$V$ , мл	5,0	10,0	15,0
$V_{\text{ал}}$	2,0	5,0	5,0
$A_x$	0,130	0,165	0,130

Ответ: 1) 46,0 мкг/л; 2) 57,6 мкг/л; 3) 132,0 мкг/л.

29. Общая жесткость волжской воды равна 6,52 ммоль/л, а временная 3,32 ммоль/л. Какую массу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  надо взять, чтобы устранить жесткость 5 л воды? Ответ: 0,61; 0,85 г.

30. Общие требования к составу и свойствам водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования (ГОСТ 17.1.1.01-77) включают в себя следующие показатели качества: реакция среды (не должна выходить за пределы pH 6,5-8,5), минеральный состав (в том числе хлоридов не более 350 мг/л, сульфатов не более 500 мг/л по сухому остатку), содержание взвешенных веществ и плавающих примесей и ряд других. Освобождение воды от придающих ей мутность и окраску грубодисперсных и коллоидных примесей, физико-химические свойства которых не позволяют их удалить методом безреагентного отстаивания или фильтрования, проводят методом коагуляции.

Коагулирование примесей, содержащихся в воде, производится добавлением к ней минеральных солей, дающих при диссоциации катионы с большим положительным

зарядом (так называемых коагулянтов). Процесс, который известен под названием «Коагулирование воды» состоит из трех стадий: образования разбавленных золь (коллоидных растворов) трудно растворимых соединений катионов; взаимодействия этих золь с коллоидными и взвешенными частицами самой воды; процесса хлопьеобразования и удаления из воды образовавшихся агрегатов. В качестве коагулянтов применяют в основном соли алюминия и железа. Сульфат алюминия - один из наиболее часто используемых коагулянтов, так как добывается в природе в виде глинозема сернокислого неочищенного. Однако использование его имеет ряд недостатков: наличие нерастворимых примесей и обогащение воды сульфат-ионами, которые не удаляются из нее даже при кипячении.

1. Какие трудно растворимые соединения алюминия образуют золи, если использовать в качестве коагулянта сульфат алюминия? Напишите уравнения реакций образования этих соединений.
2. Оцените, при каких значениях pH достигается полнота осаждения соединений, указанных Вами в п.1. Ответ обоснуйте.
3. Почему процесс образования трудно растворимых соединений замедляется и происходит неполно?
4. Предложите не менее двух принципиально различных методов, каким образом, не отказываясь от использования для коагуляции воды ионов алюминия избежать обогащения воды какими-либо анионами. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе предложенных Вами методов и укажите условия.

#### 4. Экологическая химия почвы.

Химический анализ имеет основное значение при исследовании почв. Благодаря химическому анализу определяется обеспеченность почвы элементами, необходимыми для питания растений, химические особенности почвы, а также наличие или отсутствие загрязняющих веществ.

##### 4.1. Особенности химического состава почвы.

Почва характеризуется разнообразием биохимических и геохимических процессов. В почве содержатся химические элементы, характерные для геологического развития данного района. Под влиянием жизнедеятельности животных и растительных организмов эти химические элементы энергично перераспределяются. В результате почва представляет собой сложную, многофазную и многокомпонентную систему, содержащую в тех или иных количествах все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева (табл. 4.1.).

Таблица 4.1.

Средний состав литосферы и почв в процентах

Элементы	Литосфера (А. П. Виноградов, 1962)	Почва (А. П. Виноградов, 1957)
O	47,00	49,00
Si	29,50	33,00
Al	8,05	7,13
Na	2,50	0,63
Fe	4,65	3,80
Ca	2,96	1,37
Mg	1,87	0,60
K	2,50	1,36

Ti	0,45	0,46
C	0,0023	2,00
P	0,093	0,09
N	0,0019	0,10
Mn	0,10	0,085
S	0,047	0,085
F	0,065	0,02
Cl	0,017	0,01
Ba	0,065	0,05
Sr	0,034	0,03
Cr	0,0083	0,02
V, Zr	0,0017	0,03
Ni, Cu, Li, Zn, Ce, Nb, Co, Y, La, Pb, Th	Содержатся в количестве тысячных долей процента каждый	
Остальные химические элементы	Содержатся в количестве меньше тысячной доли процента каждый	

Различные химические элементы неодинаково ведут себя при почвообразовании. Так, например, кальций и калий, содержание которых в почвах планеты в целом примерно одинаково, обнаруживают различную подвижность в процессе почвообразования. Большая часть кальция активно участвует в почвообразовании, в то время как калий активного участия в этом процессе не принимает.

В качестве основных элементов питания растения поглощают из почвы азот, калий, кальций, магний, железо, серу, фосфор. При этом установлено, что растения могут нормально развиваться только при достаточном количестве всех элементов питания. Для растений имеет значение подвижная часть массы химических элементов, которая может быть ими усвоена. Содержание таких подвижных форм элементов, доступных растениям невелико по сравнению с общим количеством элементов питания, поэтому некоторые элементы вносятся в почву дополнительно в виде удобрений для повышения урожайности культурных растений. Для нормального развития растений необходимо не только достаточное количество элементов питания, но и их определенное соотношение между собой. Повышенная концентрация какого-либо элемента может нарушать развитие растений. Например, повышенная концентрация кальция ведет к заболеванию картофеля паршой, чего можно избежать внесением в почву калия.

В составе почвы можно выделить несколько групп (помимо воды) химических соединений:

- устойчивые частицы исходной почвообразующей породы - различные минералы и обломки пород;
- соединения, возникшие в процессе почвообразования (перегной, гумус и различные неорганические соединения).

Неорганические соединения представлены преимущественно солями (карбонатами, сульфатами, хлоридами, нитратами, фосфатами) кальция, натрия, калия, магния и алюминия. Кроме того, к ним относятся также гидроксиды железа и марганца (отчасти кремния и алюминия) и вторичные силикаты.

К этой же группе относятся химические элементы, не образующие самостоятельных соединений, а находящиеся в почве в своеобразном поглощенном состоянии.

При химическом анализе почв широко применяют различные вытяжки - кислотные, солевые и водные. Вытяжкой из почвы называют сумму соединений, растворимых в растворителе, которым воздействуют на почву. Растворителем может служить вода, а также растворы щелочей, кислот и солей.

По степени растворимости можно выделить следующие группы химических соединений почвы:

1. Легкорастворимые соединения. Сюда относятся хлориды натрия, магния и кальция; бикарбонаты натрия, кальция и магния; карбонаты натрия; сульфаты натрия и магния; нитраты, нитриты и некоторые другие. Соединения этой группы легко растворяются в дистиллированной воде. В таблице 4.2. приведены данные о растворимости некоторых распространенных в почве солей. Кроме перечисленных минеральных солей, в воде растворяются некоторые органические соединения (водорастворимая часть гумуса).

2. Среднерастворимые соединения плохо растворяются в воде, но хорошо - в слабых растворах кислот. К этой группе относятся карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция и частично гидроксиды железа. Эти соединения растворяются в воде в 1000 раз более раз хуже легкорастворимых соединений. Карбонаты кальция и магния и сульфат кальция хорошо растворяются в соляной кислоте (концентрация 5-10 %); большая концентрация кислоты отрицательно сказывается на растворимости сульфата кальция. Гидроксиды железа растворяются в 5-10 % соляной кислоте с большим трудом, чем карбонаты и сульфаты.

3. Некоторые химические соединения не растворяются ни в воде, ни в слабых кислотах, но хорошо растворяются в щелочах. Примером подобных соединений являются гуминовые кислоты и их соли, аморфный оксид кремния и некоторые другие образования. Эти соединения обычно растворяются 10 % раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или одно-нормальным раствором  $\text{NaOH}$  (едкого натра).

Таблица 4. 2.

**Растворимость некоторых минеральных солей в воде при 20°C.**

Соли	Концентрация (г/л)
Легкорастворимые соли	
$\text{NaCl}$	264,9
$\text{MgCl}_2$	353,0
$\text{CaCl}_2$	427,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	161,0
$\text{MgSO}_4$	262,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	178,0
Среднерастворимые соли	
$\text{CaSO}_4$	2,0
$\text{CaCO}_3$ (в зависимости от содержания $\text{CO}_2$ в атмосфере)	0,06-0,09

В ряде случаев почву разлагают сплавлением небольших навесок с карбонатами, обработкой плавиковой кислотой или мокрым сжиганием другими кислотами (смесь соляной и азотной кислот, смесь азотной и серной кислот).

Большинство анализов проводят с образцами почвы в воздушно-сухом состоянии измельченными в ступке и просеянными через сито с отверстиями 1 мм в диаметре. Для этого образец почвы 500-1000г распределяют тонким слоем на листе бумаги и высушивают на воздухе в чистом и сухом помещении. Крупные кусочки почвы раздавливают руками и удаляют корни, камни и др. Органические остатки удобно извлекать наэлектризованной стеклянной палочкой, к которой они прилипают. Часть образца взвешивают на технических весах для последующего отбора средней пробы. Для некоторых видов анализа нужны образцы почвы, только что взятые в поле без предварительного подсушивания, например при определении нитратов. Среднюю пробу лучше брать квартованием. Просеянную пробу хранят в банках с притертой пробкой, картонных коробках или бумажных пакетах.



Для приготовления водной вытяжки 100 г почвы переносят в широкогорлую склянку на 750-1000 мл, приливают пятикратный объем дистиллированной воды, свободной от углекислого газа. Склянку закрывают пробкой и взбалтывают 5 минут. При исследовании засоленных почв проводят взбалтывание в течение 2 часов с последующим отстаиванием в течение суток или только взбалтыванием в течение 6 часов. Вытяжку фильтруют через воронку диаметром 15 см с помещенным в нее большим складчатым фильтром. Фильтрат должен быть прозрачным.

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых органических и минеральных веществ, состоящих преимущественно из простых солей. Соли, растворимые в воде могут быть вредны. По степени вредности их располагают в следующем порядке:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4$ . Содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (даже 0,005 об. долей %) вызывает гибель растений в засоленной почве. В кислых заболоченных и торфяноболотных почвах вредным для растений является избыточное содержание водорастворимых соединений железа (II), марганца, алюминия. Анализ водных вытяжек при выявлении причины засоления почв дополняют анализом грунтовых вод. В таблице 4.3. дана классификация почв по содержанию токсичных солей.

Таблица 4.3.

#### Классификация почв по их засолению

Степень засоления	Тип засоления (массовые доли %)			
	хлоридный	сульфатно-хлоридный	содово-хлоридный и хлоридно-содовый	содово-сульфатный и сульфатно-содовый
Незасоленные почвы	0,03	0,05	0,1	0,15
Слабозасоленные почвы	0,10-0,30	0,05-0,12	0,10-0,15	0,13-0,20
Среднезасоленные почвы	0,10-0,30	0,12-0,35	0,15-0,30	0,25-0,35
Сильнозасоленные почвы	0,30-0,60	0,35-0,70	0,30-0,50	0,35-0,60
Очень сильно засоленные почвы	0,60	0,70	0,50	0,60

## 4.2. Определение влажности почвы

### Оборудование и реактивы

Сушильный шкаф, весы, разновес, фарфоровая чашка или тигель, эксикатор, 50 г почвы.

### Ход анализа

50 г почвы в тигле помещают в сушильный шкаф, внутри которого поддерживают температуру от 100 до 110°. Почва просушивается до постоянного веса в течение 1-2 часов, в зависимости от влажности. Затем дают ей остыть в этом же шкафу или переносят в

эксикатор. Остывшую почву взвешивают и снова помещают в сушильный шкаф с температурой 105°, где она находится в течение 1 часа, после чего опять охлаждают, и взвешивают.

Разница между первоначальной (до просушивания) и последующей массой почвы указывает количество влаги, находившейся в почве; по этому количеству рассчитывается процент влажности.

Наилучшей для развития растений считают влажность, равную 60 % полной влагоемкости почвы.

### **4.3. Определение органических веществ.**

Источниками накопления органических веществ в почве являются главным образом остатки различных растений (корни, листья и т.п.) и животных. Под действием микроорганизмов эти остатки превращаются в органические вещества, образующие гумус. Для определения органических веществ существуют два метода: содовой вытяжки и метод прокаливания почвы. Первый метод основан на том, что гуматы плохо растворимы в воде, а в щелочах растворяются хорошо. В торой метод основан на выжигании гумуса.

#### ***Оборудование и реактивы.***

Штатив металлический, весы и разновес, две большие фарфоровые выпарительные чашки, горелка, тигель металлический, муфельная печь, 10 % раствор углекислой соды.

#### ***Первый способ.***

Помещают 25 г воздушно-сухой почвы в фарфоровую чашку, приливают 50 мл 10 % раствора соды и в течение 10 минут кипятят, после чего раствору дают отстояться. Затем раствор сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, а осадок промывают водой два раза с последующим отстаиванием. Промывную воду соединяют с полученным ранее раствором. Жидкость выпаривают досуха сначала на горелке, а затем в сушильном шкафу при температуре не выше 105-110°. Остаток взвешивают вместе с чашкой, и массу последней вычитают из общей массы. Полученный результат определяет количество органических веществ в почве. Отсюда легко рассчитать процент гумуса.

#### ***Второй способ.***

50 г почвы, из которой предварительно отобраны корешки, всыпают в металлический тигель и подвергают просушиванию в сушильном шкафу в течение 1-2 часов, в зависимости от влажности почвы, при температуре 105-110°, после чего взвешивают и определяют массу остатка и процент влажности.

Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 400°, иначе вместе с гумусом могут выгореть фосфор и калий. Прокаливание продолжают до тех пор, пока почва не изменит свой цвет (станет красновато-сероватого цвета). После прокаливания почву взвешивают и устанавливают разницу масс между предыдущим и последующим взвешиванием. Так определяется процент органических веществ в почве.

### **4.4. Определение влагоемкости почвы.**

Под влагоемкостью понимается способность почвы удерживать воду. Влагоемкость почвы определяется ее насыщением до постоянной массы и установлением разницы между массой почвы, насыщенной водой, и первоначальной массы в воздушно-сухом состоянии.

#### ***Оборудование и материалы.***

Весы с разновесом, штатив с кольцами и лапкой, кристаллизатор, широкий стакан, трубка стеклянная диаметром 30-35 мм и длиной 20-25 см, кусочек марли, почва.

### ***Ход работы.***

Дно стеклянной трубки затягивают марлей, затем трубку взвешивают. Насыпают в нее на три четверти объема воздушно-сухую почву и встряхивают несколько раз, чтобы почва уплотнилась, после чего трубку с почвой взвешивают и устанавливают массу почвы. Трубку закрепляют на штативе и подводят под нее кристаллизатор или широкий стакан с водой с таким расчетом, чтобы одна треть почвы находилась в воде. Через сутки трубку вынимают из сосуда и точно взвешивают. Записав массу, и установив ее увеличение, трубку снова опускают в сосуд с водой и оставляют еще на сутки, по истечении которых взвешивание повторяют. Опыт продолжают и на третьи сутки. Когда будет установлено, что масса не изменяется, опыт прекращают и устанавливают разницу в массе сухой и влажной почвы.

## **4.5. Определение капиллярного поднятия воды в почве.**

Капиллярная, или волосная, вода передвигается в тонких порах почвы. Это движение происходит в силу поверхностного натяжения и смачивания. Вода по капиллярам поднимается тем выше, чем меньше диаметр капилляра, чем тяжелее механический состав почвы и грунты.

Опытные данные показывают, что в первый момент исследования водоподъемная способность почвы наиболее велика в крупнозернистой почве, а затем она падает. Наибольшей водоподъемностью отличаются мелкозернистые почвы, у которых вода поднимается на наибольшую высоту.

При уплотнении почвы капиллярный подъем воды увеличивается; чтобы избежать этого, необходимо рыхлить почву, и, наоборот, чтобы притянуть влагу к поверхности почвы, последнюю уплотняют.

### ***Оборудование и материалы.***

Емкость с водой, стеклянные трубки диаметром 4-5 мм, длиной 50-60 см, почва 100 г, кусочек марли, металлический штатив с лапками.

### ***Ход работы.***

Берут стеклянную трубку диаметром 4-5 мм и длиной 50-60 см, нижний конец ее завязывают марлей и насыпают в нее воздушно-сухую почву доверху. Трубку с почвой встряхивают несколько раз, чтобы почва уплотнилась, после чего ее закрепляют в лапках штатива и под нижний конец подводят сосуд с водой с таким расчетом, чтобы трубка была опущена в воду не более чем на 0,5 см.

Отмечают время погружения трубки в воду и наблюдают скорость поднятия воды, что определяется по изменению цвета почвы.

## **4.6. Определение водопроницаемости почвы.**

Водопроницаемостью называют совокупность трех процессов, совершающихся в почве: 1) впитывание воды почвой, 2) промачивание почвы и 3) фильтрация.

### ***Оборудование и материалы.***

Стеклянные трубки длиной 40 см и диаметром 10 мм - 3 шт. (могут быть использованы бюретки без кранов). Воронка, штативы, стаканы - 3 шт.

### ***Ход работы.***

Берут три стеклянные трубки высотой 40 см и диаметром 10 мм, завязывают нижние их концы марлей и насыпают в каждую по 20 г воздушно-сухой почвы, взятой из разных мест. Трубку встряхивают несколько раз для уплотнения почвы и затем закрепляют на штативе. Под каждую из них подставляют стакан, затем через воронку, вставленную в

трубку наливают воду на высоту 4 см и поддерживают этот уровень в течение всего опыта. Время прохождения воды через почву характеризует степень проницаемости почвы.

Для прохождения воды через глинистую почву требуется более продолжительное время. Через песчаную почву вода протекает быстро. Промежуточные почвы имеют водопроницаемость, определяемую средними величинами между этими цифрами.

#### 4.7. Определение кислотности почвы.

Проникая в почву, атмосферная вода, содержащая в своем составе в незначительных количествах углекислый газ, аммиак, азотистую и азотную кислоты и т.п., превращается в почвенный раствор. Почвенный раствор принимает непосредственное участие в биохимических и физико-химических реакциях почвы, в обмене и круговороте различных веществ, а также в питании растений.

По своему химическому составу почвенные растворы весьма различны: в них могут быть обнаружены различные неорганические соединения - нитраты, нитриты, сульфаты, сульфиды, карбонаты, бикарбонаты, хлориды, фосфаты, а также закисные соединения алюминия, марганца, железа и т.п. Кроме неорганических соединений, в почвенном растворе встречаются: креновая кислота и ее соли, сахара, растворимые белковые соединения, аминокислоты и т.п.

Концентрация растворов солей зависит от климатических условий и от времени года. В зависимости от содержания солей и кислот почвенный раствор по своей химической реакции может быть или нейтральным, или щелочным, или кислотным. Нейтральный раствор характеризуется наличием в почве щелочей, нейтрализующих почвенную кислоту. Излишки извести вызывают щелочную реакцию, наоборот, недостаток ведет к повышению кислотности почвы. В почвоведении принято считать три вида кислотности: активную, обменную и гидролитическую.

В почве могут находиться в свободном состоянии как органические, так и неорганические кислоты. От их присутствия и зависит наличие активной кислотности. Увеличение степени кислотности почвы зависит также от содержания  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе, наоборот, сокращению кислотности способствует наличие в почве карбонатов и бикарбонатов.

Кислотность почвенных растворов выражают величиной pH.

При анализе почвы в зависимости от величины pH устанавливают степень кислотности. Наибольшей кислотностью обладают почвы, имеющие  $\text{pH}=3$ , с увеличением pH падает кислотность, а при  $\text{pH}=7$  почва имеет нейтральную реакцию. Далее щелочность нарастает в пределе от  $\text{pH}=8$  до  $\text{pH}=14$ . При очень кислой реакции почвы ( $\text{pH}=4$ ) можно предполагать наличие в ней сильных минеральных кислот. При определении кислотности или щелочности прибегают к титрованию в присутствии индикаторов. Вытяжки кислых почв титруют щелочами, щелочных - кислотами. При анализе выясняется количество находящейся кислоты или щелочи в определенном объеме титруемого почвенного раствора и тем самым в почве.

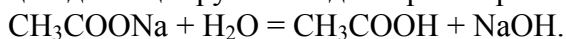
Так как при активной кислотности в почве содержатся сильные кислоты, титрование проводят сильной щелочью в присутствии индикаторов (фенолфталеина, метилового оранжевого или лакмуса).

При обменной кислотности водородные ионы находятся в скрытом состоянии. Для выявления обменной кислотности почвы необходимо водородные ионы вытеснить из соединения при помощи каких-либо нейтральных солей, например:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и др. Наиболее часто для этой цели применяют 1 н раствор  $\text{KCl}$  или 1 н раствор  $\text{BaCl}_2$ .

Происходит следующая реакция: почва  $\text{H} + \text{KCl} = \text{HCl} + \text{почва K}$ .

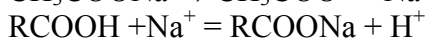
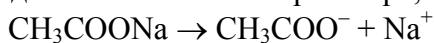
Выделенную соляную кислоту титруют сильной щелочью в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого. По мнению некоторых авторов, обменную кислотность дает только гуминовая кислота.

Гидролитическая кислотность определяется количеством водородных ионов, вытесняемых из почвы водным раствором соли слабой кислоты и сильного основания, например уксуснокислым натрием или уксуснокислым кальцием, которые обладают щелочной реакцией. Процесс протекает следующим образом: уксуснокислый натрий или кальций диссоциируют в водном растворе:



Как известно, уксусная кислота является слабой кислотой и практически не диссоциирует, в то время как гидроксида натрия, являясь сильной щелочью, полностью диссоциирует в почвенном растворе. Едкая щелочь, находясь в диссоциированном состоянии, встречается в почвенном растворе с коллоидными веществами, поверхностные частицы которых заряжены отрицательно (ацидоиды) и обменными ионами водорода, кальция, магния, калия и др. В отличие от ацидоидов существуют базоиды, поверхностные частицы которых заряжены положительно, и обменными ионами у них являются анионы.

Положительно заряженный ион натрия становится на место водорода, а последний вступает в соединение с ионом гидроксида, при этом образуется молекула воды. Количество уксусной кислоты, образовавшейся в результате диссоциации уксуснокислой соли, показывает, сколько вступило в соединение ионов натрия. Таким образом, производя титрование уксусной кислотой, можно обнаружить, сколько обменных ионов водорода находилось в почвенном растворе, и тем самым определить кислотность.



Титрование уксусной кислоты ведут 0,1 н раствором едкого натра в присутствии индикатора - фенолфталеина.

При анализе почвы выявляется сначала активная и обменная кислотность, а затем гидролитическая. Активная и обменная кислотность определяется суммарно при помощи титрования солевой вытяжки почвы.

Определив все три вида кислотности, выясняют, нужно ли производить известкование. Не всякая почва требует известкования. Принято считать, что следует обязательно известковать только в том случае, если pH меньше 4,5. Менее нуждаются в известковании почвы, pH которых лежит между 4,5 - 5,5, и, наконец, почвы, не требующие известкования, имеют pH больше 5,5.

### **Определение активной кислотности.**

Количество кислоты, находящейся в почве, определяется путем титрования или определения pH при помощи индикаторов.

### **Материалы и реактивы**

пипетка на 10 мл; чашки фарфоровые; мензурка с делениями в 1 мл; ложка или шпатель фарфоровые; стаканчики на 50 и 100 мл; весы теххимические с разновесами; универсальный индикатор или набор индикаторов.

### **Ход определения**

Для проведения анализа берут из разных мест участка почву, просушивают ее, затем отвешивают две порции по 20 г каждая. Поместив каждую порцию почвы в отдельные стаканчики емкостью 100 мл, наливают 40 мл дистиллированной воды и хорошо перемешивают, после чего жидкости дают отстояться до полного просветления. Если после долгого стояния раствор остается мутным, его фильтруют, но первую порцию фильтрата выливают, так как фильтровальная бумага всегда содержит щелочь.

Отстоявшуюся жидкость осторожно сливают в небольшую колбочку, из нее отливают в чистую пробирку 3 мл почвенного раствора и прибавляют 2 - 3 капли «универсального индикатора». Чистой стеклянной палочкой размешивают жидкость, цвет жидкости

сравнивают с цветной шкалой, приложенной к «универсальному индикатору» для определения pH.

### **Определение обменной кислотности**

Если почва имеет кислотность pH меньше 5, то наряду с поглощенными ионами водорода в почве находятся подвижные ионы алюминия, которые вредят развитию растений. Алюминий чаще всего встречается в поглощенном состоянии. В нейтральной почве он отсутствует. Определить количество подвижного алюминия в почве можно, так же как и поглощенный водород, при помощи почвенной солевой вытяжки. Для определения обменной кислотности и подвижного алюминия проф. А.В. Соколовым разработан метод, основанный на вытеснении из почвы водорода и алюминия с помощью 1 н раствора хлористого калия.

### **Материалы и реактивы**

Колба емкостью 500 мл, две колбы по 100 мл каждая, стеклянная палочка, бюретка на 25 мл, сетка асбестированная, штатив металлический с кольцами, воронка стеклянная, горелка спиртовая или газовая, градуированная пипетка, фильтровальная бумага, 1 % раствор фенолфталеина в 70° спирте, растворы 0,02 н гидроксида натрия и 1 н хлористого калия - 250 мл, 3,5 % раствор нейтрального фтористого натрия.

### **Ход определения**

В колбу емкостью 500 мл помещают 100 г воздушно-сухой почвы, наливают 250 мл 1 н раствора хлористого калия и взбалтывают в течение 5 минут, затем раствор оставляют стоять на сутки. На другой день вытяжку фильтруют через складчатый фильтр, причем первую порцию фильтрата выливают. Профильтрованную жидкость градуированной пипеткой на 50 мл наливают в две конические колбы.

Сначала определяют сумму обменного водорода и подвижного алюминия, для чего одну колбу с вытяжкой нагревают до кипения и кипятят ровно 5 минут, после чего, не давая остыть раствору, прибавляют в него 5 - 7 капель спиртового раствора фенолфталеина. Титруют 0,02 н раствором гидроксида натрия до не исчезающего в течение 1 минуты розового окрашивания.

По окончании титрования производят подсчет в миллиэквивалентах на 100 г почвы. 1 мл 0,02 н раствора гидроксида натрия отвечает 0,02 миллиэквивалента водорода или алюминия. Для титрования использовали 50 мл вытяжки, что соответствует 20 г почвы, так как всего было взято 100 г почвы и 250 мл 1 н раствора KCl. Для пересчета на 100 г почвы затраченное количество титра умножают на 0,1.

Предположим, что на титрование 50 мл солевой вытяжки затрачено 12 мл 0,02 н раствора NaOH. Подставляем данные в формулу:

$$X = 12 \times 0,02 \times 100 / 20 = 1,2 \text{ м-экв водорода и алюминия на 100 г почвы.}$$

Далее определяется обменный водород без алюминия, для этого алюминий удаляется из раствора.

берут вторую колбочку с 50 мл вытяжки, кипятят в течение 5 минут и охлаждают, затем в колбочку вливают 3 мл 3,5 % раствора фтористого натрия и осаждают алюминий, после чего в холодном состоянии титруют 0,02 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания.

Затраченное на титрование количество щелочи умножают на коэффициент 0,1, что определяет количество обменного водорода в м-экв.

Количество активного алюминия в почве вычисляется путем вычитания из общего количества водорода и алюминия количества обменного водорода в м-экв. Предположим, что при определении обменного водорода было затрачено 3 мл 0,02 н раствора NaOH, то его количество составит:  $3 \times 0,1 = 0,3$  м-экв. Тогда количество активного алюминия в почве будет равно:  $1,2 - 0,3 = 0,9$  м-экв.

Необходимо ввести поправку на неполноту вытеснения водорода и алюминия, которая на основании опыта многих лабораторий почвоведения была установлена равной 1,75. Умножая на нее полученные данные получим следующее количество обменного водорода:  $0,3 \text{ м-экв} \times 1,75 = 0,525 \text{ м-экв}$  и активного алюминия:  $0,9 \text{ м-экв} \times 1,75 = 1,575 \text{ м-экв}$ .

Для определения необходимого количества извести на гектар пахотного слоя земли нужно количество обменной кислотности умножить на коэффициент 1,5.

### **Определение подвижного алюминия в почве**

Для определения подвижного алюминия применяется метод Я.В. Пейве.

#### **Материалы и реактивы**

Технохимические весы с разновесами; воронка; штатив металлический с двумя кольцами и лапкой; 10 пробирок; штатив для пробирок; колба коническая; пипетка, градуированная в 0,1 мл; мензурка на 10-12 мл с делениями в 0,1 мл; стаканы химические на 200-500 мл, сетка асбестированная; мешалка; 1 н раствор KCl (74,56 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Приготовленный раствор фильтруют через плотный фильтр и определяют pH. Реакция раствора должна быть в пределах 6,0 - 6,3 (если реакция иная, ее регулируют); насыщенный раствор хлористого аммония, аммиак 25 %; индикатор (конго красное); 1 % раствор роданистого аммония; 10 % раствор соляной кислоты; 6,0 н раствор гидроксида натрия; раствор - осадитель алюминия (в 200 мл насыщенного раствора хлористого аммония прибавляют 1 мл 25 % раствора аммиака. Реакция осадителя должна быть в пределах 7,8 - 7,9. Если реакция иная, ее регулируют водным раствором соляной кислоты или аммиака).

#### **Ход определения**

В стакан наливают 100 мл 1 н раствора хлористого калия, всыпают 40 г почвы, устанавливают мешалку и размешивают раствор в течение часа, после чего фильтруют через складчатый фильтр. Берут пробу на железо при помощи роданистого аммония. Если раствор не окрасится в красный цвет, то это означает, что железа в нем нет. В противном случае его осаждают 6 н раствором едкого натра.

Для определения алюминия моют 9 пробирок и споласкивают дистиллированной водой, затем их устанавливают в штатив и пронумеровывают. При помощи градуированной пипетки в пробирки наливают солевую вытяжку (табл. 4.5.).

*Таблица 4.5.*

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Количество вытяжки в мл	5	4	3	2,5	2	1,8	1,5	1,2	1,0

Во все пробирки, кроме первой, доливают до объема 5 мл 1 н раствор хлорида калия. В каждую пробирку добавляют по 1 мл осадителя. Пробирку встряхивают и добавляют по одной капле индикатора - конго красное. Содержимое пробирок хорошо перемешивают, и все 9 пробирок помещают на 10 минут в кипящую баню. После кипячения пробирки оставляют на 30-35 минут для охлаждения, после чего приступают к наблюдению за осадком. Находят первую пробирку, в которой нет осадка, концентрация алюминия в этой пробирке равна при данных условиях 0,0013 мг алюминия в 1 мл раствора.

Содержание алюминия в почве можно вычислить по таблице 4.6.

*Таблица 4.6.*

№ пробирки	Количество вытяжки	Алюминия на 100 г почвы в мг
1	5,0	0,39

2	4,0	0,48
3	3,0	0,65
4	2,5	0,78
5	2,0	0,97
6	1,8	1,08
7	1,5	1,30
8	1,2	1,65
9	1,0	1,95

Если осадок выпадает и в пробирке № 9, то оставшийся фильтрат разбавляют 1 н раствором хлористого калия и производят новое определение алюминия. При расчете необходимо учесть произведенное разбавление.

Мерой борьбы с подвижным алюминием является известкование. Можно рассчитать необходимое количество извести, зная количество мг подвижного алюминия. Предположим, что анализ показал отсутствие осадка и мути в пробирке № 7. По таблице 6 находим количество алюминия в 100 г почвы, оно равно 1,3 мг. Умножаем 1,3 мг на коэффициент 4,4. Таким образом, для нашей почвы необходимо следующее количество извести:

$$1,30 \times 4,4 = 5,72 \text{ центнера } \text{CaCO}_3 \text{ на гектар, а на } 1 \text{ м}^2 - 572 \text{ кг: } 1000 = 57,2 \text{ г.}$$

### **Определение гидролитической кислотности**

Гидролитическая кислотность всегда выше обменной кислотности и нередко наблюдается в таких почвах, где обменная кислотность отсутствует. Гидролитическая кислотность выявляется с помощью раствора уксуснокислого натрия или уксуснокислого кальция и последующего титрования уксусной кислоты едкими щелочами (метод Каппена).

#### **Материалы и реактивы**

бюретка на 25 мл; колба на 250 мл; штатив металлический; стаканчик на 50 мл; коническая колба на 100 мл; пипетка на 10 мл; весы с разновесом; мензурка;

ложка фарфоровая; палочка стеклянная; сушильный шкаф; 1н раствор уксуснокислого натрия; 0,1 н раствор гидроксида натрия; раствор 0,1 % фенолфталеина в 90° спирте.

#### **Ход определения**

40 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу емкостью 250 мл и наливают туда же 100 мл раствора уксуснокислого натрия, затем тщательно перемешивают в течение 5 минут и дают раствору отстояться. Через сутки жидкость фильтруют через складчатый фильтр, осторожно при помощи пипетки отливают 50 мл вытяжки и титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии 5-7 капель фенолфталеина.

Чтобы титрование проходило правильно, раствор все время перемешивают.

Для вычисления гидролитической кислотности нужно количество пошедшего на титрование 0,1 н раствора гидроксида натрия умножить на 0,875 (коэффициент пересчета). Например, на титрование 50 мл вытяжки (20 г почвы) было израсходовано 1,2 мл NaOH. Определяем величину м-экв гидролитической кислоты на 100 г почвы:  $1,2 \times 0,875 = 1,05$  м-экв. Чтобы выяснить количество извести для нейтрализации 1 га почвы, умножаем полученный результат на 1,5. Получаем 1,575 т.

### **4.8. Определение общей щелочности.**

Общую щелочность (содержание  $\text{HCO}_3^-$ ) определяют титрованием водной вытяжки 0,01 н серной кислотой по метиловому оранжевому (таблица 4.7.).

Таблица 4.7.



### Выполнение анализа на общую щелочность почвы

№№	Операция	Реактив	Методика
1.	Подготовка к титрованию	Метиловый оранжевый	Отбирают пипеткой по 25 мл водной вытяжки в две конические колбы вместимостью 100 мл и добавляют 1-2 капли индикатора.
2.	Титрование	0,01 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Титруют в одной из колб до слабо-розового окрашивания, вторая служит свидетелем.

Расчет:

Общую щелочность (содержание) в массовых долях % HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и в мэкв/100 г почвы вычисляют по формулам:

$$\omega = 0,00061 \times V \times K \times 20$$

$$x = \omega \times 1000 / 61 = 0,2 \times V \times K \text{ экв. HCO}_3^- = 200 \times V \times K \text{ мэкв. HCO}_3^-$$

где 0,00061 коэффициент пересчета на щелочность, так как 1 мл 0,01 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствует 0,00061 г HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

V - объем 0,01 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пошедший на титрование 25 мл водной вытяжки мл;

K - поправка к титру H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

20 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

1000 - коэффициент пересчета (в мэкв.);

61 - эквивалент HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### 4.9. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке из почвы.

Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке из засоленных почв используется при проведении почвенного, агротехнического, мелиоративного обследования угодий, контроля за состоянием солевого режима почв.

Сущность метода заключается в титровании раствором серной кислоты в водной вытяжке ионов карбоната до pH 8,3, бикарбоната - до pH 4,4. Конечную точку титрования устанавливают с помощью pH - метра или по изменению окраски индикаторов - фенолфталеина (pH 8,3) и метилового оранжевого (pH 4,4).

#### **Метод отбора проб**

Пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1-2 мм и хранят в коробках или пакетах.

Пробу на анализ отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают и распределяют слоем толщиной не более 1 см. Пробу на анализ отбирают не менее чем из пяти мест. Масса пробы - 30 г.

#### **Аппаратура, материалы, реактивы.**

Для проведения анализа применяют: бюретку вместимостью 5 мл;

пипетки; стаканы химические вместимостью 100 мл; посуду мерную лабораторную; магнитную мешалку; `кислоту серную, стандарт-титр с (1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)= 0,1 моль/л (0,1н); фенолфталеин, индикатор, раствор с массовой долей 2 % в этиловом спирте; метиловый оранжевый, индикатор, раствор с массовой долей 0,1 %; спирт этиловый ректификованный технический; вода дистиллированная;

## **Проведение анализа**

### **Приготовление вытяжки из почвы**

Пробы почвы массой 30 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, помещают в конические колбы. К пробам приливают по 150 мл дистиллированной воды. Почву с водой перемешивают в течение 3 минут и оставляют на 5 минут для отстаивания. Затем фильтруют через двойной складчатый фильтр. Край фильтра должен быть расположен на 0,5-1,0 см ниже края воронки. В начале фильтрования необходимо перевести на фильтр возможно большее количество почвы. Струю суспензии направляют на боковую стенку воронки, чтобы не порвать фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 мл отбрасывают и только затем начинают собирать фильтрат в чистый и сухой приемник. Мутные фильтраты перефильтровывают.

Если почва имеет щелочную реакцию и содержит мало растворимых солей, для ускорения фильтрования и получения прозрачного фильтрата используют целлюлозную массу. Для ее приготовления фильтровальную бумагу измельчают, помещают в термостойкий стеклянный или фарфоровый стакан и наливают дистиллированную воду в таком объеме, чтобы бумагу можно было перемешивать стеклянной палочкой. Стакан с размокшей бумагой кипятят при постоянном помешивании для получения однородной массы. Горячей целлюлозной массой запаривают двойные фильтры, вложенные в воронки. После того как стечет вода, фильтры высушивают в термостате при температуре 50°C или на воздухе и используют для фильтрования.

### **Определение ионов карбоната и бикарбоната**

Отбирают пипеткой 20 мл водной вытяжки в колбу для титрования. Заполняют бюретку раствором серной кислоты концентрации 0,02 моль / л. К пробе прибавляют 1 каплю раствора фенолфталеина. Если раствор приобретает малиновую окраску, титруют до ее исчезновения (рН 8,3). Затем прибавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствор до перехода окраски от желтой к оранжевой (рН 4,4).

### **Обработка результатов**

1. Количество эквивалентов карбонат - иона (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле:

$$X = 2 \times c \times V \times 500 / V_1,$$

где 2 - коэффициент, учитывающий, что при рН 8,3 карбонат-ион оттитрован наполовину;

c - концентрация раствора серной кислоты, ммоль/мл;

V - объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы до рН 8,3, мл;

V<sub>1</sub> - объем пробы вытяжки, мл;

500 - коэффициент пересчета ммоль в 100 г почвы.

Массовую долю карбонат - иона в анализируемой почве (X<sub>1</sub>) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \times 0,030,$$

где X - количество эквивалентов карбонат - иона в анализируемой почве, ммоль в 100 г;

0,030 - коэффициент пересчета в проценты.

2. Количество эквивалентов бикарбонат - иона (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле:

$$X = c \times (V_1 - V) \times 500 / V_2,$$

где c - концентрация раствора серной кислоты, ммоль / мл;

V<sub>1</sub> - объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы от рН 8,3 (или ниже, если отсутствует карбонат - ион) до рН 8,3, мл;

$V$  – объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы до pH 8,3, мл;

500 – коэффициент пересчета в ммоль в 100 г почвы;

$V_2$  – объем пробы вытяжки, мл.

Массовую долю бикарбонат - иона в почве ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \times 0,061,$$

где  $X$  - количество эквивалентов бикарбонат - иона в анализируемой почве, ммоль в 100 г;

0,061 - коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения карбонат - и бикарбонат - иона. Результат выражают в ммоль в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

#### **4.10. Метод определения иона хлорида в водной вытяжке.**

Сущность метода заключается в титровании иона хлорида в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с ионом хлорида трудно растворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

##### ***Метод отбора проб***

Метод отбора проб аналогичен таковому при определении карбонатов и бикарбонатов (п. 4).

##### ***Аппаратура, материалы и реактивы***

Для проведения анализа применяют:

весы лабораторные; пипетки и бюретки; посуду мерную лабораторную;

колбы конические вместимостью 250 мл; калий хромовокислый, раствор с массовой долей 10 %; калий хлористый,  $c(KCl) = 0,1$  моль/л (0,1 н); серебро азотнокислое; вода дистиллированная.

##### ***Подготовка к анализу***

Приготовление раствора хлорида концентрации 0,1 моль/л.

7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500°C, взвешивают с погрешностью не более 0,001г, помещают в колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка, раствор заменяют свежеприготовленным. Для приготовления раствора допускается использовать стандарт-титр хлористого калия или хлористого натрия.

Приготовление раствора хлорида концентрации 0,01 моль/л.

10 мл раствора, приготовленного, как указано выше, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

Приготовление раствора азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/л.

3,4 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя

объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 мл раствора хлорида концентрации 0,01 моль/л в коническую колбу, приливают 1 мл раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$  (X), моль/л, вычисляют по формуле:  $X = 0,01 \times V / V_1$ , где 0,01 - концентрация раствора хлорида, взятого для титрования; V - объем раствора хлорида, взятый для титрования, мл;  $V_1$  - объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, мл. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю.

### **Проведение анализа**

#### **Приготовление вытяжки из почвы**

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных, как указано выше (п. 4).

#### **Определение иона хлорида**

Пробу водной вытяжки объемом от 2 до 20 мл отбирают пипеткой в коническую колбу, приливают дистиллированную воду до объема 20-30 мл, 1 мл раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой.

### **Обработка результатов**

Количество эквивалентов иона хлора (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле:

$$X = V \times c \times 500 / V_1,$$

где V - объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, мл;

c - концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/л;

500 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

$V_1$  - объем пробы водной вытяжки, мл.

Массовую долю иона хлорида в почве ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \times 0,0355, \text{ где } X - \text{количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г; } 0,0355 - \text{коэффициент пересчета в проценты.}$$

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида.

Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

#### **4.11. Турбидиметрическое определение иона сульфата в водной вытяжке из почвы.**

Сущность метода заключается в осаждении иона сульфата хлористым барием и турбидиметрическом определении его в виде сульфата бария. В качестве стабилизатора взвеси используют поливиниловый спирт или глицерин. Метод не применим для анализа водных вытяжек, окрашенных органическим веществом.

### **Метод отбора проб**

Метод отбора проб производится, как указано в п. 4.

### **Аппаратура, материалы и реактивы**

Для проведения анализа применяют: фотоэлектроколориметр; весы лабораторные; пипетки и бюретки; пробирки стеклянные диаметром 16 мм и вместимостью не менее 15

мл; посуду мерную лабораторную; барий хлористый 2-водный; кислоту соляную, раствор концентрации  $c(\text{HCl})=1$  моль/л; поливиниловый спирт, ч. д. а. или глицерин; натрий сернокислый безводный, х. ч.; натрия гидроксид, раствор с массовой долей 0,5 %; соль динатриевая этилендиамина - N, N, N', N' -тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б); воду, дистиллированную.

### **Подготовка к анализу**

#### **Приготовление запасного осаждающего раствора с поливиниловым спиртом**

5г поливинилового спирта и 20 г хлористого бария взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 мл. Приливают примерно 800 мл дистиллированной воды, 60 мл раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/л и нагревают смесь при перемешивании до полного растворения реактивов. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более трех месяцев.

#### **Приготовление рабочего осаждающего раствора с поливиниловым спиртом**

В день проведения анализа запасной осаждающий раствор разбавляют дистиллированной водой в отношении 2:1.

#### **Приготовление осаждающего раствора с глицерином**

Взвешивают 20 г хлористого бария с погрешностью не более 0,1 г и помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Приливают примерно 300 мл дистиллированной воды и 60 мл соляной кислоты концентрации 1 моль/л. После полного растворения хлористого бария объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Приготовленный раствор смешивают с глицерином в отношении 1:1. Раствор хранят не более 3 месяцев.

#### **Приготовление раствора сернокислого натрия концентрации 0,2 н**

14,2 г безводного сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100-105°C, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

#### **Приготовление растворов сравнения**

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают указанные в таблице объемы раствора, приготовленного, как указано выше. Объемы растворов доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 месяца.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем 0,2 н раствора сернокислого натрия, мл	0	1	2	4	6	8	10	12

Концентрация иона сульфата $c(1/2 \text{ SO}_4)$ :								
в растворах сравнения, моль/л	0	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016	0,02	0,024
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1	2	4	6	8	10	12

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

#### Приготовление щелочного раствора трилона Б

30 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1000 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,5 %.

Раствор используют для мытья кювет фотоэлектроколориметра и пробирок, в которых проводят определение. Кюветы и пробирки помещают в раствор на 1 час.

#### **Проведение анализа**

##### Приготовление вытяжки из почвы

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных как в п. 4.

#### **Определение иона сульфата**

Отбирают пипеткой по 1 мл анализируемых вытяжек и растворов сравнения в пробирки. К пробам приливают по 10 мл рабочего осаждающего раствора и тщательно перемешивают. Фотометрирование взвеси проводят не ранее чем через 10 минут после прибавления осаждающего раствора, в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения № 1, при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500-540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра содержимое пробирки необходимо взболтать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 часов. Допускается пропорциональное изменение объемов пробы вытяжки, растворов сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %. Количество эквивалентов сульфата в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику, который строится в координатах: концентрация ионов сульфата в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы - оптическая плотность.

Массовую долю иона сульфата в анализируемой почве (X) в процентах вычисляют по формуле:  $X = C \times 0,048$ , где C - количество эквивалентов иона сульфата в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,048 - коэффициент пересчета в проценты.

#### **4.12. Метод определения кальция и магния в водной вытяжке.**

Сущность метода заключается в последовательном комплексонометрическом титровании в одной пробе ионов кальция при pH 12,5-13 и ионов магния при pH около 10 с использованием в качестве металлоиндикатора хрома кислотного темно-синего.

#### **Метод отбора проб**

Отбор проб производится, как указано в п. 4.

#### **Аппаратура, материалы и реактивы**

Для проведения анализа применяют: весы лабораторные; мешалку магнитную; пипетки и бюретки; стаканы химические вместимостью 150 мл или колбы конические

вместимостью 250 мл; кислоту соляную, разбавленную 1:1 и 1:4; натрия гидроксид, раствор 2н концентрации; гидроксилламин гидрохлорид 5 % раствор; диэтилдитиокарбамат натрия; магний сернокислый, 0,1 н; хром кислотный темно-синий, индикатор; трилон Б, 0,1 н; спирт этиловый ректификованный технический, разбавленный дистиллированной водой 1:5; аммоний хлористый; аммиак водный; вода дистиллированная.

### **Подготовка к анализу**

#### **Приготовление хлоридно-аммиачного буферного раствора**

20 г хлористого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют примерно в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл водного аммиака и доводят объем раствора до 1000 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят не более 2 месяцев.

#### **Приготовление раствора индикатора**

0,5 г хрома кислотного темно-синего, взвешенного с точностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в этиловом спирте, разбавленном дистиллированной водой 1:5, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 месяцев.

#### **Приготовление раствора сернокислого магния 0,1 н концентрации**

Готовят из стандарт - титра. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

#### **Приготовление раствора трилона Б 0,05 н концентрации**

9,3 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают титрованием по раствору сернокислого магния. Для этого 5 мл раствора сернокислого магния с концентрацией 0,1 н отбирают пипеткой в химический стакан или колбу. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 мл дистиллированной воды, 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, 5 капель индикатора хрома кислотного темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. Титрование проводят три раза и для расчета средней концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований.

Точную концентрацию трилона Б (X), моль/л, вычисляют по формуле  $X = 0,1 \times 5 / V$ , где 0,1 - концентрация раствора сернокислого магния, моль/л; 5 - объем раствора сернокислого магния, взятый для титрования, мл; V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл. Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт - титра.

### **Проведение анализа**

#### **Приготовление вытяжки из почвы**

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных как указано выше в п. 4.

#### **Определение кальция и магния**

Отбирают 10 мл анализируемой вытяжки в коническую колбу, помещают ее на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 5 % раствора гидроксилламина гидрохлорида, 2 мл 2 н раствора гидроксида натрия, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия и 5 капель 0,5 % раствора индикатора

хрома кислотного темно-синего. Титруют кальций раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к сиреневой и регистрируют расход титранта по бюретке. Затем нейтрализуют оттитрованный раствор соляной кислотой (1:4) до перехода окраски в исходную (розовую) так, чтобы избыток кислоты не превышал 1-2 капель. Прибавляют 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. По окончании титрования регистрируют расход титранта. Таким же образом титруют холостую пробу.

Допускается увеличение или уменьшение объема пробы для анализа в зависимости от предполагаемого содержания кальция и магния в анализируемой почве.

Для темно - окрашенных вытяжек допускается увеличение до 100 мл объема дистиллированной воды, добавляемой к титруемой пробе.

### **Обработка результатов**

Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве ( $X$ ), ммоль в 100 г, вычисляют по формуле:  $X = (V - V_1) \times c \times 500 / V_2$ , где  $V$  - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния, мл;  $V_1$  - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в холостой пробе, мл;  $c$  - концентрация раствора трилона Б с (1/2  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ ), ммоль/мл; 500 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;  $V_2$  - объем пробы анализируемой вытяжки, мл.

Массовую долю кальция в анализируемой почве ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле:  $X_1 = X \times 0,020$ , где  $X$  - количество эквивалентов кальция в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,020 - коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю магния в анализируемой почве ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле:  $X_2 = X \times 0,0122$ , где  $X$  - количество эквивалентов магния в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,0122 - коэффициент пересчета в проценты.

### **Контрольные вопросы.**

1. Особенности химического состава почвы.
2. Основные элементы питания растений и их содержание в почве.
3. Состав почвы.
4. Органические и неорганические составляющие почвы.
5. Классификация химических соединений почвы по растворимости.
6. Методы подготовки почвы к анализу.
7. Водная вытяжка из почвы.
8. Определение содержания кальция и магния в водной вытяжке из почвы.
9. Определение кислотности почвы.
10. Определение содержания сульфат - ионов в водной вытяжке из почвы.
11. Вытяжки из почвы: водные, солевые и щелочные, их применение.
12. Подвижность химических элементов в почве.
13. Определение карбонат - и бикарбонат ионов в водной вытяжке из почвы.
14. Почвенный воздух и почвенная вода.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Для анализа почвы нужно приготовить 500 мл 20 % раствора соляной кислоты. Сколько мл 35 % раствора  $\text{HCl}$  нужно взять, чтобы приготовить требуемый раствор? Какова нормальность раствора  $\text{HCl}$ , полученного после разбавления раствора? Ответ: 2,67 мл; 6 н.

2. Для определения железа воздушно-сухая навеска глины 0,8644г после соответствующей обработки переведена в раствор и помещена в мерную колбу емкостью



250 мл. В 100 мл полученного раствора железо восстановлено до  $\text{Fe}^{2+}$  и на титрование израсходовано 9,5 мл 0,01 н раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $K = 1,1140$ ). Рассчитать процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сухой пробе, если аналитическая влага составляет 1,85 %. Ответ: 2,49 %.

3. Из воздушно-сухой навески глины 0,9215 г после соответствующей обработки получен осадок полуторных оксидов 0,2671 г и  $\text{SiO}_2$  0,4596 г. Вычислить процентное содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сухом образце, если содержание влаги составляет 2,45 %. Ответ: 51,13 и 29,72 %.

4. Для определения кремниевой кислоты проба глины 0,8793 г после сплавления переведена в раствор. Раствор упарен, а образовавшаяся кремниевая кислота отфильтрована и прокалена в платиновом тигле. Масса тигля с осадком 7,7820 г. Для получения более точных результатов осадок обработан плавиковой кислотой и вновь прокален. Масса тигля с остатками составила 7,0930 г. Вычислить процентное содержание оксида кремния в образце в пересчете на сухую пробу, если аналитическая влага составляет 2,36 %. Ответ: 80,26 %.

5. Для анализа нитрата калия взята навеска 0,2800 г. При разложении ее в нитрометре выделилось 65,20 мл оксида азота при температуре  $18,0^\circ\text{C}$  и давлении 738 мм рт. ст. Определить процентное содержание нитрата калия в образце калийной селитры. Ответ: 95,96 %.

6. Для анализа нитрита калия взята навеска 0,2512 г. При разложении ее в нитрометре выделилось 58,40 мл оксида азота при температуре  $22^\circ\text{C}$  и барометрическом давлении 752 мм рт. ст. Определить процентное содержание нитрата калия в образце калийной селитры. Ответ: 80,72 %.

7. Для определения азота по Кьедалью навеску удобрения 0,9258 г обработали серной кислотой и после полного разложения раствор нейтрализовали щелочью. Аммиак отогнали в колбу, содержащую 40,00 мл раствора серной кислоты ( $T = 0,02296$  г/мл). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,20 мл раствора гидроксида натрия ( $K = 1,2200$  к 0,2 н.). Рассчитать процентное содержание азота в образце. Ответ: 17,92 %.

8. Для определения фтора в удобрении навеску апатита 1,7580 г обработали серной кислотой в присутствии кварцевого песка и произвели отгонку полученной кремнефтористоводородной кислоты в раствор, содержащий хлорид калия. Полученный раствор нейтрализовали едким натром до pH 3,4, а на титрование в присутствии фенолфталеина израсходовано 19,70 мл 0,1 н. раствора едкого натра ( $K = 0,8790$ ). В присутствии фенолфталеина протекает реакция:



Рассчитать процентное содержание фтора в образце. Ответ: 2,93 %.

9. Для определения аммонийного азота навеску удобрения массой 2,635 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид, выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 мл раствора  $\text{NaOH}$  ( $T(\text{NaOH}) = 0,003987$ ). На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,5 мл  $\text{NaOH}$ . Вычислить массовую долю азота в удобрении (в %). Ответ: 9,65 %.

10. Навеску удобрения массой 4,026 г разложили действием минеральной кислоты и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 50,00 мл фильтрата после удаления нерастворимого остатка нейтрализовали  $\text{NaOH}$  до появления мути, добавили ацетатный буферный раствор до pH 4,6 и довели до объема 250,0 мл. Для определения кальция пробу 25,00 мл полученного раствора оттитровали 10,02 мл 0,05121 М ЭДТА с флуорексоном. На титрование такой пробы раствора с хром темно-синим для определения суммарного содержания кальция и магния израсходовали 18,14 мл того же раствора ЭДТА. Вычислить массовые доли (%)  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в удобрении. Ответ: 35,75 %  $\text{CaO}$ ; 20,80 %  $\text{MgO}$ .

11. Для определения воды в почве взяли навеску массой 1,500 г и оттитровали 9,82 мл йодпиринового раствора ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  - реактив Фишера), титр которого установили по стандартному раствору воды в метаноле с  $T(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100$ . На титрование 2,00 мл

стандартного раствора воды израсходовали 5,85 мл реактива Фишера. Вычислить массовую долю (в %) воды в почве. Ответ: 2,24 %.

12. Из навески суперфосфата, содержащего 14,50 % влаги, массой 0,5302 г получили 0,3240 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  во влажном и сухом суперфосфате. Ответ: 38,98 %; 45,59 %.

13. В образце лунного грунта обнаружен минерал, содержащий 16,2 % кальция, 22,5 % железа, 22,6 % кремния и 37,8 % кислорода. Рассчитать эмпирическую формулу минерала. Ответ:  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ .

14. Из навески силикатной породы массой 1,000 г получили 0,1015 г смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Из этой смеси получили 0,2040 г  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Вычислить массовые доли (%)  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в силикате. Ответ: 2,06 %; 3,95 %.

15. Из навески силикатной породы массой 1,500 г получили 0,1322 г смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Из этой смеси осадили 0,1022 г  $\text{KClO}_4$ . Вычислить массовые доли (%)  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в силикате. Ответ: 2,73 %; 2,32 %.

16. Из навески почвы массой  $m$  г взбалтыванием с 50,00 мл разбавленного раствора  $\text{HCl}$  извлекли медь; из 25,0 мл фильтрата медь экстрагировали 10,0 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия в тетрагидрофуране и измерили оптическую плотность органической фазы. Аналогично экстрагировали медь из четырех стандартных растворов, приготовленных смешением  $V_{\text{ст.}}$  мл рабочего раствора  $\text{CuSO}_4$ , содержащего 10,0 мкг в 1,0 мл и  $(25 - V_{\text{ст.}})$  мл раствора  $\text{HCl}$ , и вновь измерили оптические плотности органических фаз  $A_{\text{ст.}}$ :

$V_{\text{ст.}}$ , мл	0,2	0,5	1,0	2,0
$A_{\text{ст.}}$	0,025	0,065	0,120	0,245

Определить концентрацию меди в почве (мг/кг), если для исследуемых образцов почвы найдены значения  $A_x$ :

Вариант.....	1.....	2.....	3.....
$m$ , г .....	10,06.....	9,85.....	8,95.....
$A_x$ .....	0,072.....	0,080.....	0,125.....

Ответ: 1) 11,9 мг/кг; 2) 13,2 мг/кг; 3) 22,8 мг/кг.

17. Для нефелометрического определения серы в каменном угле использовали в качестве стандартного 0,0100 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом 2,50 мл его разбавили до 1000,0 мл, из  $V$  мл полученного раствора в колбе вместимостью 100,0 мл приготовили суспензии  $\text{BaSO}_4$  и после доведения до метки измерили кажущуюся оптическую плотность. По полученным данным построили градуировочный график:

$V$ , мл.....	20,0.....	15,0.....	12,0.....	8,0.....	4,0.....	2,0.....
$A_{\text{каж}}$ .....	0,210.....	0,330.....	0,420.....	0,600.....	0,800.....	0,920.....

Из навески каменного угля массой  $m$  г приготовили 100,0 мл раствора, 20,0 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, приготовили суспензию  $\text{BaSO}_4$  и довели до метки. Определить массовую долю (%) серы в каменном угле, если кажущаяся оптическая плотность составила:

Вариант.....	1.....	2.....	3.....
$m$ , г .....	1,832.....	3,348.....	5,04.....
$A_{\text{каж}}$ .....	0,690.....	0,460.....	0,300.....

Ответ: 1) 3,34 %; 2) 3,29 %; 3) 3,10 %.

18. Навеску руды массой  $m$  г растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы железа (II) раствором перманганата калия фотометрическим методом.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Вариант	Навеска образца m, г	Концентрация раствора $\text{KMnO}_4$	Оптическая плотность раствора после добавления $\text{KMnO}_4$					
			10,00 мл	12,00 мл	14,00 мл	16,00 мл	18,00 мл	20,00 мл
1	1,0389	0,1075 н. ( $f_{\text{экв.}} = 1/5$ )	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150
2	1,0200	$T = 0,003109$	0,010	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240
3	0,9987	$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe} = 0,005544$	0,020	0,020	0,075	0,140	0,200	0,265

Ответ: 1) 8,32 %; 2) 7,00 %; 3) 6,83 %.

19. Навеску  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  массой 0,5046 г растворили в хлорной кислоте и разбавили до 1000,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мл этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст.}}, \text{мл}$  ..... 20,0 ..... 25,0 ..... 30,0 ..... 35,0  
 $A_{\text{отн.}}$  ..... 0,186 ..... 0,285 ..... 0,380 ..... 0,475

Навеску нитроаммофоски массой 0,3000 г растворили в соляной кислоте и разбавили раствор до 250,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в колбу вместимостью 50,00 мл и выполнили те же операции, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в нитроаммофоске, если для различных образцов получили: 1)  $A_{\text{отн.,x}} = 0,365$ ; 2)  $A_{\text{отн.,x}} = 0,415$ ; 3)  $A_{\text{отн.,x}} = 0,455$ . Ответ: 1) 12,19 %; 2) 13,29 %; 3) 14,17 %.

20. Для анализа образца торфа взята навеска 1,6340 г, из которой после прокаливании до постоянной массы получилось 0,4102 г золы. Какова зольность образца? Ответ: 25,10 %.

21. При определении аммиака в образце органического удобрения он осажден платинохлористоводородной кислотой и полученный осадок прокален до полного разложения и взвешен. Сколько процентов аммиака содержал образец, если навеска была 0,1128 г, а масса прокаленного осадка 0,0984 г? Ответ: 15,22 %.

22. Навеску удобрения массой 2,503 г обработали минеральной кислотой и объем полученного раствора довели до 250,0 мл, осадок отфильтровали. 50,00 мл фильтрата поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, туда же добавили 25,00 мл 0,1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ( $K = 0,9789$ ) и довели раствор до метки. В результате взаимодействия ортофосфорной кислоты с нитратом висмута, образовался осадок ортофосфата висмута. Осадок образовался в соответствии с реакцией  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{BiPO}_4 \downarrow + 3 \text{HNO}_3$ . Осадок вновь отделили фильтрованием. В 50,00 мл фильтрата оттитровали избыток ионов  $\text{Bi}^{3+}$  15,00 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ) в присутствии пирокатехинового фиолетового. Определить массовую долю (в %)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении. Ответ: 13,41 %.

23. Какую массу гербицида, содержащего около 7 %  $\text{KOCN}$ , следует взять для анализа, чтобы после осаждения цианата семикарбазидом по реакции  $\text{OCN}^- + \text{NH}_2\text{CONHNH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{CONHNHCONH}_2 \downarrow$  получить 0,25 г осадка  $(\text{NH}_2\text{CONH})_2$ ? Ответ: 2,5 г.

24. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,0809 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в криолите. Ответ: 73,62 %.

25. Навеску пестицида, содержащего 20,86 % формальдегида, массой 3,017 г обработали 50,00 мл 1,0 М  $\text{NaOH}$  ( $K = 0,9022$ ) в присутствии пероксида водорода

$\text{HCHO} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Избыток щелочи оттитровали раствором  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}) = 0,03798$ ). Какой объем соляной кислоты затратили на титрование? Ответ: 23,19 мл.

26. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в соляной кислоте, ионы кальция осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровали 22,15 мл раствора

перманганата калия  $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$ . Рассчитать массовую долю (в %)  $\text{CaCO}_3$  в известняке. Ответ: 69,23 %.

27. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в природном пиролюзите, если образец массой 0,4000 г обработали разбавленной серной кислотой, содержащей 0,6000 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и избыток щавелевой кислоты оттитровали 23,26 мл 0,1129 н  $\text{KMnO}_4$  ( $f = 1/5$ ). Ответ: 74,91 %.

28. Рассчитать массовую долю (в %) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , добавили к этому раствору  $\text{KI}$  и на титрование выделившегося  $\text{I}_2$  израсходовали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006208$ . Ответ: 18,21 %.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеиздат, 1970.
- Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. - Л.: Гидрометеиздат, 1979.
- Беляева И.И., Сутягин Е.И., Шелепина В.Л. - М.: Просвещение, 1989.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. - М.: Высшая школа, 1989.
- Гидрохимический словарь. - Л.: Гидрометеиздат, 1990.
- Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. - М.: Высш.шк., 1970.
- Гостев М.М. Химический кружок в школе. - М.: Изд-во Академии пед. наук, 1958.
- Долгань Е.К., Викаренко А.Н. Формирование экологических знаний в системе активных методов обучения (химия, физика). - Калининград: Институт повышения квалификации и подготовки работн. образования, 1994.
- Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей и др.; Под ред. Н.Ф. Клещева. - М.: Химия, 1993.
- Зарубин Г.П. Санитарный контроль за эффективностью работы очистных сооружений бытовых сточных вод. - М.: Медицина, 1977.
- Ионнообменные методы очистки веществ: Учебное пособие/Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984.
- Контроль за выбросами в атмосферу и работой газоочистных установок на предприятиях машиностроения: Практическое руководство/ Н. Г. Булгакова, Л. С. Василевская, Л. Я. Градус и др. - М.: Машиностроение, 1984.
- Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. - М.: Медицина, 1979.
- Кульский Л.А., Левченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды./Практикум. - Киев: Вища школа, 1976.
- Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. - Л.: Химия, 1979.
- Ласточкина Н.И. Методы определения качества природных вод. - М.: Медицина, 1990.
- Лаптев Н.Н. Расчеты выпусков сточных вод. - М.: Стройиздат, 1977.
- Лесников А.Н. методические указания по разработке ПДК для рыбохозяйственных водоемов. - Л.: Гидрометеиздат, 1985.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1990.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984.
- Методические указания по разработке ПДК для рыбохозяйственных водоемов. - М.: ВНИРО, 1990.
- Методы анализа загрязнений воздуха. - М.: Химия, 1984.

- Методы анализа объектов окружающей среды. - Новосибирск: Наука, 1988.
- Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. - М.: Главрыбвод, 1990.
- Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. - М.: Наука, 1987.
- Основы аналитической химии. В 2 кн./ Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 1996.
- Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха. - Л.: Химия, 1976.
- Посыпайко В.И., Васина Н.А. Аналитическая химия и технический анализ. - М.: Высшая школа, 1979.
- Почвы. Методы определения катионно - анионного состава водной вытяжки. ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 264238-85. - М.: Издательство стандартов, 1985.
- Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. - М.: Химия, 1991.
- Справочник гидрохимика: рыбное хозяйство. - М.: Агропромиздат, 1991.
- Справочник по очистке природных и сточных вод. - М.: Наука, 1994.
- Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник/ Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др. - М.: Агропромиздат, 1991.
- Черкинский С.Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. - М.: Стройиздат, 1971.
- Чибисова Н.В., Долгань Е.К. Экологическая химия: Учебное пособие / Калинингр. ун-т. - Калининград, 1998.
- Унифицированные методы анализа вод СССР (вып. 1) . - Л.: Гидрометеиздат, 1978.
- Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1966.

Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в водных  
объектах (мг/л).

№№ п/п	Вещество	Лимитирующий показатель вреда (ЛПВ)	ПДК
1	2	3	4
1.	Аммиак	токсикологический	0,05
2.	Анилин	токсикологический	0,0001
3.	Ацетон	токсикологический	0,05
4.	Ацетонитрил	санитарно-токсикологический	0,7
5.	Барий	органолептический	2,0
6.	Бензол	токсикологический	0,5
7.	Бромбензол	токсикологический	0,0001
8.	Бромнафталин	токсикологический	отсутствие 0,000001
9.	Борная кислота	токсикологический	0,1
10.	Бромид ион	токсикологический	12,0
11.	Бутиловый спирт	токсикологический	0,03
12.	Бутиловый спирт третичн.	токсикологический	1,0
13.	Ванадий	токсикологический	0,001
14.	Вольфрам ион (VI)	токсикологический	0,0008
15.	Гексан	токсикологический	0,5
16.	Гидрохинон	токсикологический	0,001
17.	Гранозан	токсикологический	отсутствие 0,00001
18.	ДДТ технический	токсикологический	отсутствие
19.	Диметиламин	токсикологический	0,005
20.	1,2 дихлорэтан	токсикологический	0,1
21.	Диэтиламин (ингибитор)	токсикологический	0,01
22.	Диэтилдитиокарбамат натрия	токсикологический	0,0001
23.	Железо ион (II)	токсикологический	0,005
24.	Железо ион (III)	токсикологический	0,05
25.	Изобутиловый спирт	токсикологический	2,4
26.	Изопрен	санитарно-токсикологический	0,01
27.	Изопропиловый спирт	токсикологический	0,01
28.	И-21-Д Ингибитор коррозии металлов	токсикологический	0,0001
29.	Йодид ион	токсикологический	0,2 *
30.	Кадмий ион (II)	токсикологический	0,005
31.	Калия ион	токсикологический	10,0 *
32.	Калий бромистый	санитарный	2,0
33.	Калий двуххромовокислый	токсикологический	0,05
34.	Калий йодистый	токсикологический	0,1
35.	Кальций катион	санитарно токсикологический	180,0
36.	Катаран (ядохимикат)	токсикологический	отсутствие 0,00007
37.	Карбофос	токсикологический	отсутствие
38.	Кобальт ион (II)	токсикологический	0,01
39.	Ксилол	органолептический	0,05

40.	Литий ион	токсикологический	0,0007
41.	Магний ион (II)	токсикологический	50,0
42.	Марганец ион (II)	токсикологический	0,01
43.	Медь ион (II)	токсикологический	0,001 *
44.	Метанол	санитарно токсикологический	0,1
45.	2-метил-5-этилпиридин	санитарно токсикологический	0,001
46.	Молибден ион (VI)	токсикологический	0,0012 *
47.	Муравьиная кислота	токсикологический	1,0
48.	Мышьяк	токсикологический	0,05
49.	Натрий катион	санитарно токсикологический	120,0
50.	Нафталин	токсикологический	0,004
51.	Нефть и нефтепродукты	рыбхозхозяйственный	0,05
52.	Никель ион (II)	токсикологический	0,01
53.	Нитрат ион ( $\text{NO}_3^-$ )	санитарно токсикологический	40,0
54.	Нитрит ион ( $\text{NO}_2^-$ )	токсикологический	0,08
55.	Нитробензол	токсикологический	0,01
56.	Олово двухлористое	токсикологический	1,25
57.	Олово четырехлористое	токсикологический	0,02
58.	ОП-10 (СПАВ)	токсикологический	0,5
59.	Перекись водорода	токсикологический	0,01
60.	Пикриновая кислота	токсикологический	0,01
61.	Пиридин	токсикологический	0,01
62.	Ртуть ион (II)	токсикологический	отсутствие 0,00001
63.	Рубидий катион	токсикологический	0,1 *
64.	Свинец ион (II)	санитарно токсикологический	0,03
65.	Селен ион	токсикологический	0,0016 *
66.	Сера	токсикологический	10,0
67.	Сероуглерод	токсикологический	1,0
68.	Спирт поливиниловый	органолептический, токсикол.	1,0
69.	Стирол	органолептический	0,1
70.	Стронций	токсикологический	10,0
71.	Сулема	токсикологический	отсутствие 0,00001
72.	Сульфат (анион)	санитарно токсикологический	100,0
73.	Сульфит ион	токсикологический	1,9
74.	Теллур ион	токсикологический	0,0026 *
75.	Тетраборат натрия	токсикологический	0,05
76.	Тиомочевина	токсикологический	1,0
77.	Тиосульфат ион	санитарно токсикологический	1,6
78.	Толуол	органолептический	0,5
79.	Трилон Б	санитарно токсикологический	0,5
80.	Трихлорбензол	токсикологический	0,001
81.	Уксусная кислота	токсикологический	0,01
82.	Фенолы	рыбхозхозяйственный	0,001
83.	Формальдегид	санитарно токсикологический	0,05
84.	Фосфор элементарный	токсикологический	отсутствие
85.	Фосфор трехлористый	санитарно токсикологический	0,1
86.	Фосфор пятихлористый	санитарно токсикологический	0,1
87.	Фтор ион	токсикологический	0,05 *
88.	Фуран (фурфурол)	токсикологический	0,01

89.	Хлор свободный	токсикологический	отсутствие
90.	Хлориды (анион)	санитарно токсикологический	300,0
91.	Хлорбензол	токсикологический	0,001
92.	Хлорофос и его производные, токсичные продукты распада	токсикологический	отсутствие
93.	Хлороформ	токсикологический	0,005
94.	Хром шестивалентный	санитарно токсикологический	0,001
95.	Хром трехвалентный	Органолептический	0,5
96.	Цезий катион	токсикологический	1,0 *
97.	Цианиды	токсикологический	0,05
98.	Циклогексан	токсикологический	0,01
99.	Цинк ион (II)	токсикологический	0,01
100.	Цирконий ион	токсикологический	0,07
101.	Этилбензол	токсикологический	0,001
102.	Этиленгликоль	санитарно- токсикологический	0,25
103.	Этиловый спирт	токсикологический	0,01
104.	Этилцеллюлоза	токсикологический	7,0
105.	Янтарная кислота	токсикологический	0,01

\* Примечание: к природному фоновому содержанию.



Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в воздухе населенных пунктов (мг/м<sup>3</sup>).

№ № п/п	Загрязняющее вещество	ПДК		Класс опасности
		максимальная разовая	среднесуточная	
Основные				
1.	Твердые (пыль)	0,5	0,15	3
2.	Диоксид серы	0,5	0,05	3
3.	Диоксид азота	0,085	0,04	2
4.	Оксид азота	0,4	0,06	3
5.	Оксид углерода	5,0	3,0	4
Специфические				
6.	Аммиак	0,2	0,04	4
7.	Ангидрид уксусный	0,5	0,05	3
8.	Ацетальдегид	0,01	0,01	3
9.	Ацетон	0,35	0,35	4
10.	Ацетофенон	0,003	0,003	3
11.	Бенз(а)пирен	-	0,00001	1
12.	Бензол	1,5	0,8	2
13.	Бутан	200,0	-	4
14.	Ванадия оксид	-	0,002	2
15.	Гексан	60,0	-	4
16.	Гексахлорциклогексан	0,03	0,03	1
15.	Диметиламин	0,005	0,005	2
17.	Дихлорэтан	3,0	1,0	2
18.	Кадмия оксид	-	0,001	2
19.	Кислота серная	0,3	0,1	2
20.	Кислота уксусная	0,2	0,06	3
21.	Ксилол	0,2	0,2	3
22.	Марганца оксид	-	0,001	2
23.	Медь	-	0,002	2
24.	Метилацетат	0,07	0,07	4
25.	Мышьяк	0,003	0,003	2
26.	Нафталин	0,003	0,003	4
27.	Никель	-	0,001	2
28.	Пентан	100,0	25,0	4
29.	Пиридин	0,08	0,08	2
30.	Пропилен	3,0	3,0	3
31.	Ртуть	-	0,0003	1
32.	Свинец	-	0,0003	1
33.	Сероводород	0,008	0,008	2
34.	Сероуглерод	0,03	0,005	2
35.	Спирт изобутиловый	0,10	0,10	4

1	2	3	4	5
36.	Спирт изопропиловый	0,60	0,60	3
37.	Спирт метиловый	1,0	0,5	3
38.	Спирт этиловый	5,0	5,0	4
39.	Стирол	0,003	0,003	3
40.	Толуол	0,6	0,6	3
41.	Углерод четырёххлористый	4,0	2,0	2
42.	Фенол	0,01	0,003	2
43.	Формальдегид	0,035	0,003	2
44.	Фтористый водород	0,02	0,005	2
45.	Фурфурол	0,05	0,05	3
46.	Хлористый водород	0,2	0,2	3
47.	Хлор	0,1	0,03	2
48.	Хрома оксид	0,0015	0,0015	1
49.	Циановодород	-	0,01	2
50.	Циклогексан	1,4	1,4	4
51.	Циклогексано́л	0,06	0,06	3
52.	Цинк	-	0,05	3
53.	Этилацетат	0,10	0,10	4
54.	Этилен	3,0	3,0	3
55.	Этилена оксид	0,30	0,03	3
56.	Этилбензол	0,02	0,02	3

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Экологическая химия атмосферы.....	4
1.1. Отбор проб воздуха.....	4
1.2. Расчет оптимального объема воздуха при отборе проб и результатов анализа.....	6
1.3. Определение содержания ацетона.....	7
1.4. Определение окиси углерода по реакции с нитратом серебра.....	7
1.5. Определение аэрозоля серной кислоты в присутствии сульфатов.....	9
1.6. Определение аэрозоля едких щелочей.....	10
1.7. Определение сероводорода в атмосферном воздухе по реакции с п - аминодиметиланилином.....	10
1.8. Методика определения концентраций оксидов азота фотоколориметрическим методом с использованием реактива Грисса - Илосвая.....	12
1.9. Методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера.....	16
1.10. Определение тетраэтилсвинца с применением твердого сорбента.....	16
Контрольные вопросы.....	17
Задачи для самостоятельного решения.....	18
2. Экологическая химия гидросферы.....	22
2.1. Отбор проб.....	22
2.2. Предварительная обработка, хранение и консервация проб.....	23
2.3. Температура.....	24
2.4. Прозрачность.....	24
2.5. Цветность.....	24
2.6. Запах воды.....	24
2.7. Водородный показатель.....	25
2.8. Определение взвешенных веществ.....	26
2.9. Определение сухого остатка.....	26
2.10. Определение общей щелочности и карбонатной жесткости воды.....	26
2.11. Определение кислотности воды.....	27
2.12. Определение свободной углекислоты.....	28
2.13. Определение растворенного в воде кислорода.....	28
2.14. Определение БПК <sub>5</sub> (биохимического потребления кислорода).....	29
2.15. Определение бихроматной окисляемости воды (ХПК).....	30
2.16. Перманганатная окисляемость (по Кубелю).....	30
2.17. Определение ионов аммония.....	32
2.18. Определение нитритов.....	33
2.19. Определение нитратов.....	34
2.20. Определение сульфатов.....	36
2.21. Определение хлоридов.....	36
2.22. Определение фосфатов.....	37
2.23. Определение нефтепродуктов.....	38
2.24. Определение содержания железа.....	38
2.25. Определение синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ).....	39
2.26. Определение жесткости воды.....	39
2.27. Определение содержания кальция и магния.....	39
Контрольные вопросы.....	40
Задачи для самостоятельного решения.....	40
3. Методы очистки воды.....	44
3.1. Удаление из воды грубодисперсных примесей.....	44
3.2. Удаление из воды примесей коллоидной степени дисперсности.....	45

3.3. Удаление из воды примесей молекулярной степени дисперсности.....	47
3.4. Удаление из воды примесей ионной степени дисперсности.....	48
Задачи для самостоятельного решения.....	50
4. Экологическая химия почвы.....	54
4.1. Особенности химического анализа почв.....	54
4.2. Определение влажности почвы.....	55
4.3. Определение органических веществ.....	58
4.4. Определение влагоемкости почвы.....	58
4.5. Определение капиллярного поднятия воды в почве.....	59
4.6. Определение водопроницаемости почвы.....	59
4.7. Определение кислотности почвы.....	60
4.8. Определение общей щелочности.....	64
4.9. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке из почвы.....	65
4.10. Метод определения иона хлорида в водной вытяжке.....	67
4.11. Турбидиметрическое определение иона сульфата в водной вытяжке из почвы.....	68
4.12. Метод определения кальция и магния в водной вытяжке.....	70
Контрольные вопросы.....	72
Задачи для самостоятельного решения.....	72
Список рекомендуемой литературы.....	76
Приложение.....	78
Содержание.....	83