

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный аграрный университет»
(ФГБОУ ВПО Казанский аграрный университет)

Кафедра «Биотехнология,
животноводство и химия»

Химические основы экологии

практикум

для студентов агрономического факультета
(специальность 110100.62, 110400.62, 110500.62)

Казань 2015

УДК 547

ББК 24.2 Г 77

Составители: к.х.н. доц. Шаймарданова А.А. к.х.н. доц. Халиуллина З.М.,
Ахметзянова Р.Р.,

Рецензенты:

доцент кафедры пищевой биотехнологии ФГБОУ ВПО КНИТУ, к.х.н.
Ржечицкая Л.Э.,

доцент кафедры агрохимии и агропочвоведения к.с/х н. КГАУ
Муртазина С.Г.

Методические указания утверждены и рекомендованы к печати на заседании кафедры «Биотехнология, животноводство и химия» и учебно-методической комиссии агрономического факультета протокол № 5 от 12.01.2015г.

Рецензенты: доц. кафедры пищевой биотехнологии ФГБОУ ВПО КНИТУ, к.х.н. Ржечицкая Л.Э., доц. кафедры агрохимии и агропочвоведения к.с/х н. КГАУ Муртазина С.Г.

Методические разработки предназначены для студентов 1 курса агрономического факультета. В методических указаниях содержится два раздела. В теоретическом разделе разобраны основные методы количественного анализа, применяемые в экологической химии. В практической части содержатся методики определения некоторых показателей качества воды и основные формулы для расчета показателей.

© Казанский государственный аграрный университет, 2015 г.

1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОСФЕРЕ

Геохимическая классификация химических элементов по В.М. Гольдшмидту основана на физико-химических принципах распределения химических элементов в различных типах природных соединений.

Сидерофильные	Литофиль- ные	Халькофиль- ные	Атмофиль- ные	Биофиль- ные
Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Re, N, P, C, Ge, Sn, Ba, Al, Se, Th, U, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W, Mn, редкоземельные элементы	O, F, Cl, Br, Fe, I, Li, Na K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, B, Co, Cu, Zn, Mo	S, Se, Te, As, Sb, Bi, Pb, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Mo, Ca, V, Mn, Fe	H, C, O, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, N, Kr, Xe	C, H, O, N, P, S, Cl, Br, I, B, Na, K, Mg

Сидерофильные элементы характеризуются накоплением их в предполагаемом жидком железном ядре Земли и в металлической фазе метеоритов.

Литофильные элементы концентрируются в мантии и коре Земли, в виде оксидов, силикатов или солей кислородсодержащих кислот.

Халькофильные элементы встречаются в земной коре, в основном, в виде соединений с серой – сульфидных минералов.

Атмофильные элементы концентрируются в свободном виде или в форме газообразных соединений в газовой оболочке Земли – атмосфере.

Биофильные элементы концентрируются в живых организмах или продуктах их жизнедеятельности.

Распространение и концентрирование химических элементов происходит в результате геохимической миграции

Геохимическая миграция – неразрывный комплекс процессов, приводящих к перераспределению химических элементов в природных телах.

Она включает в себя:

- перевод химических элементов в такое структурное состояние, которое обеспечивает их подвижность в данных внешних условиях;
- транспортировку элементов в физических и химических градиентных полях природных сил;
- осаждение и концентрирование химических элементов при взаимодействии с веществом транспортирующего потока или вмещающей его природной системы;
- перевод осажденных химических элементов в неподвижное для данных внешних условий структурное состояние.

Процесс рассеивания элементов обусловлен их разбавлением или осаждением из транспортирующих потоков.

Процесс концентрирования химических элементов происходит на геохимических барьерах.

Перемещение химических элементов и веществ в биосфере происходит

- воздушных миграционных потоках
- водных миграционных потоках
- путем биологического поглощения элементов растительностью (транслокация) и далее по цепям питания живых организмов.

Геохимическая классификация элементов по особенностям их миграции в ландшафтах (по А. И. Перельману)

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

Активные

(образуют химические соединения)

O, H, C, N, I

Пассивные

(не образуют химические соединения)

Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rn

ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные

Анионогенные

Очень подвижные

Ca, Na, Mg, Sr, Ra

Cl, Br, S, F, B

Слабо подвижные

K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, T

Si, P, Ge, Sn, Sb, As

Подвижные и слабо подвижные в окислительной обстановке и инертные в сероводородной среде, осаждаются на щелочных барьерах, мигрируют в окислительной обстановке

Zn, Cu, Ni, Pb, Cd

Hg, Ag, Bi

Подвижные и слабо подвижные в окислительной обстановке, инертные в восстановительной среде, осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах

V, Mo, Se, U, Re

Подвижные и слабо подвижные в восстановительной глеевой среде, инертные в окислительной и восстановительной сероводородной средах

Fe, Mn, Co

Мало подвижные в большинстве обстановок

Слабая миграция с органическими комплексами. Частично мигрируют в сильно кислой среде:

Частично мигрируют в щелочной среде:

Ti, Cr, Ce, Nb, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd

Zr, Nb, Ta, W, Hf, Th, Tb, Ho, Eu, Yb, In, Lu

Не образуют химических соединений (самородковое состояние)

Os, Pd, Ru, Rh, Au, Zr

В почвенной среде главные факторы среды, влияющие на растворимость и подвижность элементов, следующие: pH среды, окислительно-

восстановительный потенциал, наличие и свойства органического вещества, присутствие сопутствующих катионов и анионов, емкость поглощения, минералогический состав.

Известны и почвы с pH до 10,0-11,0. Таковы содово-засоленные почвы, глубокие горизонты орошаемых почв. Таким образом, интервал pH достигает 8-11 единиц, в то же время для гидроксидов 3-валентных металлов изменение pH на единицу вызывает изменение растворимости по катионам на 3 порядка. Для 2-валентных - на 2 порядка, а для 1-валентных катионов - на порядок. Необходимо учитывать также, что в почвах низкие значения pH, как правило, соответствуют промывному режиму, и вполне реальным представляются в таких условиях вынос практически любых катионов, разрушение карбонатов и алюмосиликатов.

Окислительно-восстановительный режим. Характер ОВП зависит от многих свойств почвы. В частности, очень важен водный режим. Поэтому трудно оценивать значение ОВП, как и pH, без учета всей совокупности характеристик почвы. Но все же можно выделить те моменты, которые напрямую связаны с ОВП. Основное - переход элементов с образованием различных степеней окисленности. К таким элементам следует отнести H, C, N, Si, S, Cl, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, As, Se, Sn, Sb, I, W, Pb. Таким образом, значительная часть элементов может изменять свое состояние окисленности, и их поведение зависит прежде всего от степени окисления, а следовательно от окислительно-восстановительного потенциала. Для почв обычно выделяют резко восстановительные условия с ОВП менее -200 мВ, восстановительные (-200 - +200 мВ), слабо восстановительные (+200 - 400 мВ), слабо окислительные (+400 - 600 мВ), сильно окислительные (более +600 мВ). Сочетание ОВП и кислотно-основных режимов создает довольно большое разнообразие условий и факторов миграции. Наиболее благоприятные условия для миграции создаются в восстановительной среде. Это обусловлено следующими причинами. Соединения закисных форм состояния элементов более легко растворимы, меньше зависят от pH, при этом имеет место достаточно интенсивное влагонасыщение, что способствует миграции элементов.

О влиянии органического вещества на миграцию элементов сведений сравнительно мало. Но, в целом, это влияние противоречиво. Значительная часть органического вещества в почвах и почвообразующих породах представлена почти нерастворимыми формами, поэтому органическое вещество связывает многие катионы, особенно щелочные земли и многие

тяжелые металлы. Но растворимые органические вещества, связывая металлы, способствуют их перемещению в толще почв и пород. Преимущественно это относится к щелочным металлам. Органическое вещество оказывает и косвенное влияние на миграцию химических элементов. Высокое содержание органического вещества влечет за собой, как правило, снижение ОВП, а это способствует усилению миграционной способности.

Биогенная

Одна из наиболее сложных форм миграции, обусловленная совокупной жизнедеятельностью живых организмов, - биогенная миграция. Растительность и животные организмы удерживают в своих тканях миллиарды тонн минеральных веществ. Чем больше биогенное значение химических элементов, тем лучше они защищены от прямого выноса грунтовыми и речными водами. Поэтому элементы с высокой степенью биогенности (P, Ca, K, S, C, N) обладают меньшей миграционной способностью, чем элементы, не играющие существенной роли в химическом составе живого вещества (Cl, Na, Mg). Химические элементы малой биогенности легко отбрасываются или мало захватываются живыми организмами, поэтому они характеризуются высокой миграционной способностью и выносятся далеко за пределы ареала своего образования, участвуют в процессах соленакопления (карбонаты и бикарбонаты, сульфаты и хлориды натрия и магния). Перемещение химических элементов в техносфере, кроме перечисленных миграционных потоков, происходит с помощью чисто технических средств – транспорта. В этом случае миграционные потоки называются *техногенными*.

Поведение и растворимость соединений зависит от следующих условий:

- щелочно-кислотные условия, pH;
- окислительно-восстановительные условия (наличие или отсутствие свободного кислорода), Eh;
- температура, давление (постоянны); обычно рассматривается температура 25°C;
- сорбционная способность – возможность элемента поглощать минеральные или органические частицы или отдавать их в результате обменных процессов;

- биота.

Растворимость соединений в гидросфере определяется следующими условиями:

Растворимость соединений,

Процессы комплексообразования

Давление и температура

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции, в принципе, обратимы. Это означает, что в реакционной смеси протекает как взаимодействие реагентов, так и взаимодействие продуктов. Направление протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ). Многие реакции имеют одно преимущественное направление. В подобных реакциях происходит почти полное превращение реагентов в продукты. Такие реакции называют необратимыми.

Для обратимой реакции



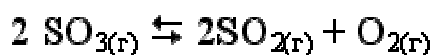
согласно закону действующих масс равновесные концентрации веществ, участвующих в процессе связаны выражением:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

где K_p - константа равновесия.

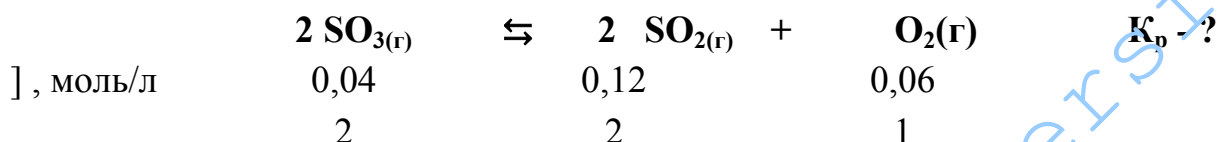
Смещение равновесия определяется **принципом Ле-Шателье**: если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия (например, температуру, давление или концентрацию), то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Пример 1. При некоторой температуре в системе



равновесные концентрации веществ равны соответственно 0,04, 0,12 и 0,06 моль/л. Рассчитать K_C реакции.

Решение



$$K_C = \frac{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{0,12^2 \times 0,06}{0,04^2} = 0,54$$

Ответ. Для данной реакции $K_p = 0,54$.

Если по условию задачи известна равновесная концентрация только одного продукта из нескольких, то перед расчетом K_p необходимо вычислить незадаанные равновесные концентрации продуктов по выражению

$$\frac{[C]}{n_C} = \frac{[D]}{n_D}$$

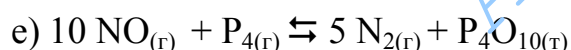
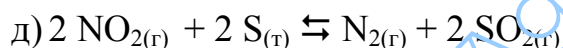
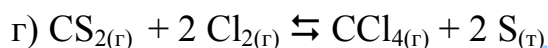
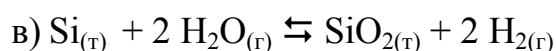
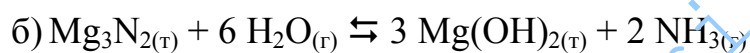
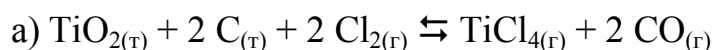
Контрольные вопросы

- 2.1. Константа равновесия реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при 494°C равна 2,2. В состоянии равновесия $C_{\text{NO}} = 0,02$ моль/л, $C_{\text{NO}_2} = 0,03$ моль/л. Вычислить исходную концентрацию кислорода.
- 2.2. Для реакции: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ $\Delta H_{0\text{x.p.}} > 0$. 1) Написать математические выражения константы химического равновесия K_p и установить взаимосвязь между ними; 2) В сторону расходования или образования хлора сдвигается равновесие при: а) увеличении концентрации диоксида серы; б) увеличении температуры; в) введении катализатора.
- 2.3. Равновесные концентрации в системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, составили $[\text{SO}_2] = 0,04$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу

равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) (SO₂) и кислорода (O₂).

- 2.4. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O₂.
- 2.5. Равновесие гомогенной системы $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{Cl}_2] = 0,4$ моль/л; $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 4$ моль/л. Вычислите концентрации исходных веществ в начальный момент.
- 2.6. Вычислите исходные концентрации вещества NO и Cl₂, если исходная концентрация NOCl равна 0, а равновесные концентрации: $C(\text{NO}) = 2$, $C(\text{Cl}_2) = 1$, $C(\text{NOCl}) = 0,7$ (моль/л). Вычислите константу равновесия. $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ $\Delta H = +73,6$ кДж/моль

- 2.7. В гетерогенных химических системах при постоянных термодинамических параметрах установилось состояние равновесия:

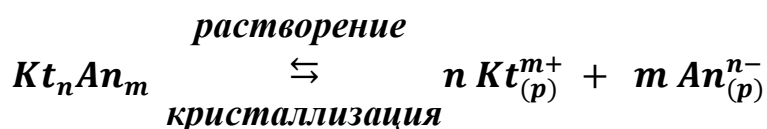


На основании закона действующих масс составьте выражение для константы равновесия

3. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.

УСЛОВИЕ ВЫПАДЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКА

Для насыщенного раствора электролита K_nA_m , находящегося в равновесии с твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:



После достижения равновесия скорость растворения становится равной скорости обратного процесса – кристаллизации. В состоянии равновесия

достигается наибольшая при данной температуре концентрация, называемая **растворимостью** или **концентрацией насыщенного раствора**. Это равновесие может быть описано с помощью закона действующих масс:

$$K = \frac{a_{Kt}^n \cdot a_{An}^m}{a_{Kt_nAn_m}}$$

Учитывая, что активность твердого вещества – постоянная величина, уравнение (8.1) можно переписать в виде:

$$K \cdot a_{Kt_nAn_m} = a_{Kt}^n \cdot a_{An}^m$$

Где произведение $a_{Kt}^n \cdot a_{An}^m$ является постоянной величиной, так как оно равно произведению двух постоянных K и $a_{Kt_nAn_m}$.

Произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящихся в равновесии с осадком – постоянная величина, которая называется **произведением растворимости** и обозначается **ПР**.

В достаточно разбавленных растворах взаимодействием между ионами можно пренебречь, и считать, что активности ионов равны их концентрациям:

$$ПР = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m \quad (3.2)$$

Например, для ортофосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ произведение растворимости будет равно:

$$ПР = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Выведем уравнение, позволяющее рассчитать растворимость по числовому значению произведения растворимости. Для этого концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе выразим через растворимость (s) электролита Kt_nAn_m :

$$[Kt^{m+}] = n \cdot s \quad (3.3)$$

$$[An^{n-}] = m \cdot s \quad (3.4)$$

Подставляя выражение (3.3) и (3.4) в уравнение (3.2) получим:

$$ПР = (ns)^n \cdot (ms)^m = n^n m^m s^{n+m} \quad (3.5)$$

Отсюда:

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}} \quad (3.6)$$

Например, для ортофосфата кальция:

$$s = \sqrt[3+2]{\frac{PP}{3^3 2^2}}$$

Контрольные вопросы

3.1. Растворимость карбоната кальция CaCO_3 при 18°C равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.

3.2. Произведение растворимости углекислого кальция равно $1,7 \cdot 10^{-8}$. Сколько граммов CaCO_3 содержится в 1 л насыщенного раствора?

3.3. Произведение растворимости сульфата серебра Ag_2SO_4 равно $7 \cdot 10^{-5}$. Найдите растворимость соли и выразите в молях на литр и в граммах на литр.

3.4. Вычислите произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ если в 1 л насыщенного раствора его содержится $6,4 \cdot 10^{-3}$ г.

3.5. Вычислите произведение растворимости CaSO_4 , если 1 л насыщенного раствора его содержит $1,5 \cdot 10^{-2}$ моля.

3.6. Рассчитайте значение ПР, если известна растворимость (моль/л) вещества M_2A в воде при некоторой температуре:

- а) $1,2 \cdot 10^{-3}$ б) $2,7 \cdot 10^{-4}$ в) 0,034
г) $5,6 \cdot 10^{-6}$ д) $8,3 \cdot 10^{-4}$ е) $7,9 \cdot 10^{-5}$

3.7. Рассчитайте значение ПР, если известна растворимость (моль/л) вещества MA_3 в воде при некоторой температуре:

- а) $1,2 \cdot 10^{-3}$ б) $2,7 \cdot 10^{-4}$ в) 0,034
г) $5,6 \cdot 10^{-6}$ д) $8,3 \cdot 10^{-4}$ е) $7,9 \cdot 10^{-5}$

3.8. Рассчитайте значение ПР, если известна растворимость (моль/л) вещества MA_4 в воде при некоторой температуре:

- а) $1,2 \cdot 10^{-3}$ б) $2,7 \cdot 10^{-4}$ в) 0,034
г) $5,6 \cdot 10^{-6}$ д) $8,3 \cdot 10^{-4}$ е) $7,9 \cdot 10^{-5}$

3.9. Рассчитайте значение ПР, если известна растворимость (моль/л) вещества M_2A_3 в воде при некоторой температуре:

- а) $1,2 \cdot 10^{-3}$ б) $2,7 \cdot 10^{-4}$ в) 0,034

г) $5,6 \cdot 10^{-6}$

д) $8,3 \cdot 10^{-4}$

е) $7,9 \cdot 10^{-5}$

3.10. Рассчитайте равновесную молярную концентрацию (моль/л) анионов в насыщенном растворе данной соли.

Вариант	а	б	в	г	д	е
Соль	BaF ₂	MgF ₂	PbCl ₂	CaF ₂	SrF ₂	PbF ₂
ПР	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$

4. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

4.1. Классификация методов анализа

1) *По объектам*: неорганический и органический анализ.

2) *По цели*: качественный и количественный.

Качественный анализ –

Количественный анализ позволяет становить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

3) *По способу выполнения*: химические, физические и физико-химические

4) *По массе пробы*:

Метод	Масса пробы, г	Объем пробы, мл
Макрометод	0,5 - 10,0	10 – 100
Полумикрометод	0,05 – 0,5	1 - 10
Микрометод	0,005 – 0,05	0,1 – 1,0
Ультрамикрометод	10^{-3} - 10^{-4}	10^{-3} - 10^{-4}

4.2. Методы количественного анализа

Классификация химических методов количественного анализа:

Метод

Принцип метода

Титриметрический	измерение объема израсходованного на реакцию раствора точно известной концентрации
Гравиметрический	измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соответствующих соединений
Газовый объемный	анализ газовых смесей путем избирательного поглощения отдельных газов специальными поглотителями

Чувствительностью называют наименьшее количество вещества, которое можно достоверно определить данным методом. Точностью анализа называют относительную ошибку определения, которая представляет собой отношение разности найденного (x_1) и истинного (x) содержания вещества к истинному содержанию вещества. Относительную ошибку определения (%) находят по формуле $\frac{x_1 - x}{x} \cdot 100\%$. За истинное содержание принимают среднеарифметическое содержание вещества, найденное при анализе пробы в 5-7 параллельных определениях.

Наиболее точны методы химического анализа, а также некоторые физические методы. Физико-химические методы по точности анализа уступают химическим. Чувствительность и точность различных видов количественного анализа характеризуется следующими данными:

Метод	Чувствительность мг/л	Точность, %
Титриметрический	10^{-4}	0,2
Гравиметрический	10^{-5}	0,05
Полярографический	10^{-5}	5,0
Пламенная фотометрия	10^{-7}	0,5
Фотоколориметрический	$5 \cdot 10^{-8}$	10,0

4.3 Титриметрический метод анализа

Основные понятия и определения

Титриметрический (объемный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения взаимодействия точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает

должна быть стехиометрической, т.е. вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование* – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется *титрантом*, раствор, к которому приливается титрант, называется *титруемым раствором*. Объем титруемого раствора, который подвергается титрованию, называется *аликвотной частью* или *аликвотным объемом*.

Точкой эквивалентности (ТЭ) называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они находятся в эквивалентных количествах, т.е. достаточных для полного, без остатка, протекания реакции. Расчет в титриметрическом анализе основан на законе эквивалентности. Условимся в дальнейшем любое анализируемое вещество обозначать «Х», а любой титрант «Т». тогда закон эквивалентности можно записать следующей формулой:

$$C(X) \cdot V(X) = C(T) \cdot V(T),$$

$$C(X) = \frac{C(T) \cdot V(T)}{V(X)},$$

где $C(X)$ – эквивалентная концентрация анализируемого вещества,

$V(X)$ – объем раствора анализируемого вещества;

$C(T)$ – эквивалентная концентрация титранта;

$V(T)$ - объем раствора титранта, израсходованного на титрование.

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. Например, при окислительно-восстановительном титровании изменяются равновесные концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, потенциал; при изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется рН раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют **кривой титрования**.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования.

На логарифмических кривых титрования ТЭ соответствует точке перегиба кривой титрования.

Логарифмические кривые титрования имеют две пологие ветви, между которыми находится крутой участок, называемый *скачком титрования*. Величина скачка титрования определяется значением константы равновесия реакции титрования, концентрациями титранта и титруемого вещества, а также выбором точки начала и точки конца скачка титрования.

Чтобы при титровании погрешность не превышала заданного значения, титрование надо прекратить в пределах скачка титрования. Другими словами конечная точка титрования — КТТ — *точка кривой титрования, при которой прекращается титрование, должна находиться в пределах скачка титрования*.

Момент окончания титрования (КТТ) можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора. В классических вариантах титриметрии чаще всего используют *индикаторы* — органические красители.

Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации определяемого вещества или титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок в ТЭ или вблизи нее. Если проба или титрант сами по себе окрашены, специальный индикатор может не потребоваться. Цветные индикаторы должны сами проявлять свойства, положенные в основу соответствующей титриметрической реакции, т.е. представлять собой в зависимости от конкретного метода кислотноосновную либо окислительно-восстановительную пару, быть хелатообразующим лигандом и т.п.

Индикаторы характеризуются *интервалом перехода (окраски индикатора)*. Для нахождения КТТ следует выбирать такой индикатор, который дает сигнал (изменение цвета, степени люминесценции, появление осадка и т.д.) в пределах скачка титрования. КТТ и ТЭ обычно несколько не совпадают, что обуславливает систематическую погрешность; в случае применения индикатора ее называют *индикаторной погрешностью (ошибкой)*. При визуальной регистрации добавление реагента прекращают, достигнув конечной точки титрования. При инструментальной регистрации титрант обычно добавляют и после конечной точки (примерно до двойного стехиометрического количества), определяя затем КТТ графически из кривой титрования.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются *стандартными* или *титрованными*. Различают несколько типов стандартных растворов.

Первичным стандартом называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм. Зачастую для приготовления стандартных растворов вещество подвергается дополнительной очистке. Перед взвешиванием вещество высушивается в эксикаторе над осушающим веществом или выдерживается при повышенной температуре. Навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в определённом объёме растворителя. Полученный стандартный раствор не должен изменять своих свойств при хранении. Стандартные растворы хранят в плотно закрытой посуде. При необходимости их предохраняют от попадания прямых солнечных лучей и воздействия высокой температуры. Также химической промышленностью выпускаются так называемые *стандарт-титры* или *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества. Ампулу разбивают, и вещество количественно переносят в мерную колбу, доводя затем объём жидкости до метки. Приготовление стандартного раствора. Некоторые вещества трудно получить в химически чистом виде (например, KMnO_4). Из-за содержания примесей взять точную навеску вещества часто бывает невозможно. Кроме этого, растворы многих веществ при хранении изменяют свои свойства. Например, растворы щелочей способны поглощать углекислый газ из воздуха, в результате чего их концентрация со временем меняется. В этих случаях используют вторичные стандарты.

Вторичным стандартом называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы KMnO_4 , NaOH и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

В титриметрических методах анализа воспроизводимость и правильность конечного результата в очень большой степени определяются *точностью приготовления стандартных растворов и точностью измерения объёмов титранта и титруемого вещества*.

Бюретки (см. рисунок 2) применяются для измерения точных объёмов при титровании и при других операциях. Все они предназначены для

измерения вылитой из них жидкости, поэтому калиброваны на выливание. Бюретки представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому приваривается стеклянный кран, либо при помощи резиновой трубки к ним присоединяют оттянутую стеклянную трубочку.

Существуют макро– и микробюретки. Употребляемые в макроанализе бюретки на 50 мл отградуированы на миллилитры и доли миллилитра с ценой наименьшего деления 0,1 мл, а бюретки на 25 мл отградуированы либо аналогично, либо с ценой деления 0,05 мл. Отсчет сотых долей миллилитра производится на глаз. Микробюретки имеют вместимость 1, 2, 5, 10 мл с ценой наименьшего деления 0,01...0,02 мл.

Рисунок 2 - Бюретка



Пипетки применяются для отбора и переноса точного объема раствора из одного сосуда в другой. Они бывают цилиндрические и с расширением. Пипетка с расширением — узкая стеклянная трубка с расширением в средней части. На верхней части нанесена круговая черта, до которой полагается заполнить пипетку раствором, чтобы получить объем, соответствующий ее емкости. На стенке пипетки дается маркировка объема, температуры калибрования, класса точности. Пипетки калибруют на выливание. Объем свободно вытекающей жидкости, которой предварительно заполнена пипетка, является номинальным объемом.

Внимание! Засасывания жидкости ртом следует всячески избегать, чтобы исключить опасность контакта с токсичными (кислотами, щелочами и

т.д.) или биологическими активными веществами. Для засасывания жидкости следует применять различные вспомогательные устройства, например, резиновые груши или механические микронасосы с ручным управлением.

Мерные колбы, мерные цилиндры, мензурки. Мерные колбы применяют для приготовления растворов строго определенной концентрации, точного отмеривания объемов растворов, разбавления растворов и т.п. Это плоскодонный стеклянный сосуд с длинным узким горлом (шейкой), на которой в определенном месте нанесена кольцевая метка, калиброванная при 20°C на вливание. Если при 20°C налить воду так, чтобы нижний мениск ее находился на уровне метки, то объем находящейся в колбе воды будет равен номинальной вместимости колбы. На стенке колбы указываются номинальный объем колбы, температура калибрования, класс точности. При любой другой температуре объем воды, налитый до метки, будет больше или меньше обозначенного. Мерные колбы изготавливают вместимостью 5–2000 мл.

Мерные цилиндры и мензурки применяют при отмеривании примерных объемов растворов реактивов (с погрешностью, не превышающей 1 %), объемы которых не учитываются при вычислении результатов. Эти сосуды имеют сравнительно толстые стенки, тем не менее, в них нельзя смешивать реагенты, взаимодействующие с выделением большого количества тепла, т.к. сосуд может лопнуть.

4.4. Общие правила выполнения титриметрических определений

Для получения правильных результатов при приготовлении вторичных стандартов и при титриметрических определениях необходимо придерживаться ряда правил.

- Строго соблюдать методику выполнения работы, правила измерения массы и объемов, пользоваться реактивами квалификации не ниже «чистый для анализа».
- Предварительно ознакомиться с метрологическими характеристиками мерной посуды и овладеть грамотной техникой работы с ней для достижения минимальной погрешности измерения объемов титранта и титрируемого вещества.
- При точных определениях калибровку гостированной мерной посуды необходимо проверить, т.к. истинная и номинальная вместимость, могут не всегда совпадать. При расхождениях, больше допустимых, такую посуду отбраковывают или систематически учитывают поправки. При необходимости пользования такой нестандартной бюреткой строят график

поправок объемов к бюретке, которым и пользуются для нахождения действительных объемов, затраченных на титрование.

- При определении КТТ с помощью индикатора, последний добавляют всегда в количестве, которое позволяет четко фиксировать изменение окраски титрируемого раствора. Это количество должно быть всегда минимальным и одинаковым при параллельных титрованиях, поскольку некоторая часть титранта расходуется на взаимодействие с индикатором. Кроме того, при большом количестве индикатора изменение окраски титрируемого раствора уловить гораздо сложнее из-за двух окрасок. Обычно в методиках указывается концентрация индикатора и конкретное количество капель индикатора, которое рекомендуется добавлять в титрируемый раствор. Для более точной регистрации конечной точки титрования и снижения систематической погрешности рекомендуется сравнивать цвет титрируемого раствора с цветом раствора «свидетеля», который помещают рядом и до окраски которого ведется титрование. Человеческий глаз лучше сравнивает окраски, чем оценивает их. «Свидетель» готовят следующим образом: наливают в колбу для титрования объем дистиллированной воды, равный объему аликвотной части анализируемого раствора плюс объем расходуемого титранта, добавляют столько же индикатора, как при титровании, и одну или две капли раствора титранта.

- Цвет титрируемого раствора лучше всего наблюдать на белом фоне.
- Скорость выливания раствора из пипетки и бюретки должна быть всегда одинакова.

- Быстрое выливание раствора из пипетки и бюретки обуславливает значительную «погрешность натекания», поскольку часть раствора не успеет стечь со стенок пипетки или бюретки на момент измерения объема. В конце титрования подача титранта должна осуществляться долями капли во избежание «перетитрования».

- Для достижения минимальной погрешности титрования объем, затрачиваемый на титрование, должен составлять не менее $\frac{2}{3}$ вместимости бюретки.

- При считывании масс по шкале аналитических весов и объемов по бюретке в расчетах и при записи конечного результата грамотно фиксировать число значащих цифр, пользоваться правилами округления.

- При стандартизации растворов и при определении содержания заданного компонента необходимо проводить несколько параллельных титрований. При этом при титровании одинаковых аликвотных частей

должно быть не менее трех значений объемов, сходящихся в пределах 0,1...0,2 % (отн.).

- Для строгих расчетов воспроизводимости и правильности конечного результата титрования (объема, концентрации, массы), полученного из нескольких параллельных титрований для оценки случайных и систематических погрешностей, применяют методики статистической обработки результатов.

- Периодически необходимо проверять концентрацию стандартных растворов, т.к. она несколько меняется во времени. Даты приготовления и проверок стандартных растворов должны фиксироваться.

- В рабочем журнале каждая работа должна быть полностью оформлена с указанием даты, цели, сущности работы, уравнений химических реакций, результатов титрования, расчетных уравнений, самих расчетов и выдачей метрологических характеристик результата анализа. Значения конечных результатов: концентраций, титров или масс - должны быть записаны с точностью 4-х значащих цифр, например, $c=0,2108$ моль/л; $m = 125,6$ мг; $TA = 0,004237$; погрешности — с точностью 1–2 значащих цифр.

Классификация методов по типу реакции

Метод	Протекающая реакция	Титранты
Нейтрализация, или кисотно-основное титрование	Нейтрализация	HCl, KOH
Оксидиметрия, или окислительно- восстановительное титрование	Окисление- восстановление	KMnO ₄ , I ₂ , Na ₂ S ₂ O ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇
Комплексонометрия	Комплексообразование	Трилон Б
Осаждение	Осаждение труднорастворимых солей	AgNO ₃

4.5. Кислотно-основное титрование.

Общая характеристика и возможность метода

В основе метода лежит протолитическая реакция, в частности, в водных растворах:



Прямым титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, включая соли, образованные сильными и слабыми кислотами и др.

Индикаторы

Момент эквивалентности, вернее КТТ большей частью определяют визуально с помощью индикаторов. Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании представляют собой слабые органические кислоты или основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы. Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах определенного узкого интервала значений pH, его называют интервалом перехода окраски индикатора.

В пределах интервала перехода наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении pH, которое называется показателем титрования и обозначается рТ. Величина рТ находится приблизительно в середине интервала перехода и фактически отождествляется с КТТ.

индикатор	окраска		Интервал перехода окраски индикатора, pH	pT
	В кислой среде	В щелочной среде		
Метиловый оранжевый	розовая	желтая	3,1 – 4,4	4,0
Метиловый красный	красная	желтая	4,2- 6,2	5,5
Лакмус	красная	синяя	6,0 – 8,0	7,0
Фенолфталеин	бесцветная	малиновая	8,0 – 10,0	9,0

Выбирают индикатор для титрования так, чтобы интервал перехода окраски индикатора (или рТ) ближе всего совпадал бы с pH титруемого

раствора в ТЭ. Поэтому для более правильного выбора индикатора необходимо проследить характер кривой титрования, величину скачка титрования и установить рН, соответствующее ТЭ.

Стандартные растворы

В методе кислотно-основного титрования в качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы сильных кислот и оснований 0,01–0,1 М, которые готовят, разбавляя концентрированные растворы. Они должны быть стандартизированы с помощью первичных стандартов.

4.6. Приготовление раствора по точной навеске вещества

Молярные растворы. Для приготовления 1 л 1 М раствора вещества подсчитывают его молекулярную массу и вычисляют массу навески по формуле

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000$$

где m — навеска вещества, г; M — молекулярная масса, г; C_m — требуемая молярность раствора; V — вместимость мерной колбы, мл.

Вычисленную навеску взвешивают на аналитических весах на часовом стекле с точностью до 0,0001 г и переносят ее в чистую мерную колбу небольшими порциями (обычно для этого используют чистую сухую воронку). Часовое стекло и воронку промывают 3—5 раз дистиллированной водой из промывалки. Затем колбу заполняют дистиллированной водой на 1/2 ее объема и встряхивают до полного растворения вещества. После этого содержимое колбы доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Нормальные растворы.

Эквивалентная концентрация — Число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 2 л раствора.

$$C_n = \frac{m_{\text{в}}}{\text{Э}} \cdot \frac{1000}{V}$$

где Э — эквивалентная масса растворенного вещества

Эквивалент химический — реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному атому водорода или в данной кислотно-восстановительной реакции — одному электрону.

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{\text{молекулярная масса кислоты}}{\text{количество атомов водорода}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{\text{молекулярная масса основания}}{\text{количество } \text{ОН} - \text{ групп}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{\text{молекулярная масса соли}}{\text{валентность металла} \cdot \text{ЧАМ}}$$

где Ч.А.М. – число атомов металла в молекуле соли

4.7.Окислительно-восстановительное титрование титрование.

Общая характеристика и возможность метода

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. Для количественного анализа подходят те реакции, которые:

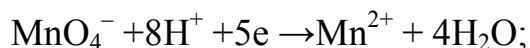
- а) протекают до конца;
- б) проходят быстро;
- в) образуют продукты определенного состава;
- г) позволяют надежно фиксировать точку эквивалентности;
- д) не дают побочных реакций.

Методы окислительно-восстановительного титрования называются по типу применяемого титранта. Наиболее широкое применение получили следующие виды окислительно-восстановительного титрования:

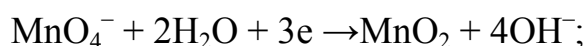
- перманганатометрия — титрант раствор KMnO_4 ;
- йодометрия — титранты растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- дихроматометрия — титрант раствор K_2CrO_7 ;
- и др.

Перманганатометрия. Общая характеристика метода

Перманганатометрическое титрование основано на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата чаще всего в кислой среде в присутствии серной кислоты. Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает с присоединением пяти электронов по реакции:



В нейтральной или слабо щелочной среде восстановление перманганат-ионов до MnO_2 протекает по уравнению:



В кислой среде молярная масса эквивалента:

$$M(1/n\text{KMnO}_4) = M(1/5\text{KMnO}_4) = 158,0 \cdot 1/5 = 31,61 \text{ г/моль};$$

в нейтральной и слабо щелочной:

$$M(1/n\text{KMnO}_4) = M(1/3\text{KMnO}_4) = 158,0 \cdot 1/3 = 52,68 \text{ г/моль};$$

Индикатором в перманганатометрии служит титрант, так как перманганат-ионы окрашивают бесцветные растворы в слабо-розовый цвет.

В количественном анализе перманганатометрически определяют:

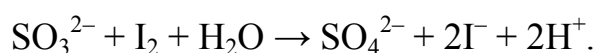
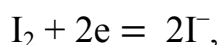
1) прямым титрованием — восстановители: железо (II), щавелевую кислоту и ее соли, альдегиды, фармакопейные препараты, такие как раствор пероксида водорода, железо восстановленное и др.;

2) обратным титрованием — окислители: железо (III), нитраты, дихромат.;

3) методом замещения или обратного титрования определяют катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.

Йодометрия Общая характеристика метода

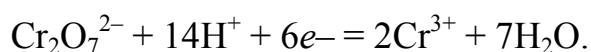
В основе йодометрического метода лежит полуреакция:



Определение окислителей основано на реакции взаимодействия окислителя с йодид-ионом, но так как нет возможности фиксировать точку эквивалентности, выделившийся йод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия, индикатор -крахмал.

Дихроматометрия. Общая характеристика метода

В основе метода лежит полуреакция:



Обычно титрование проводят в сернокислой, солянокислой или фосфорнокислой средах. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который не гигроскопичен, не образует кристаллогидратов, устойчив на воздухе и в составе раствора, не реагирует с хлорид-ионами. Определение конечной точки титрования ведут с помощью окислительно-восстановительных индикаторов (таких как дифениламин) или по появлению цветного осадка при взаимодействии с нитратом серебра AgNO_3 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Хроматометрически определяют железо(2+), олово(2+), сульфит-ионы, органические вещества (например, аскорбиновую кислоту) и т.п.

Путем осадительного хроматометрического титрования можно определять содержание катионов серебра(1+), бария(2+), свинца(2+), которые дают малорастворимые хроматы. В этом случае конечную точку титрования устанавливают с помощью нитрата серебра, который дает ярко-красный дихромат серебра.

Хроматометрический метод анализа применяется также при обратном титровании.

4.8. Комплексонометрическое титрование титрование.

Общая характеристика и возможность метода

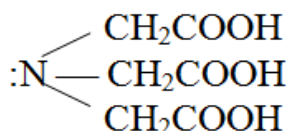
Метод комплексонометрического титрования (комплексонометрия) основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами — комплексонами, в частности, аминополикарбоновыми кислотами и их солями. Комплексоны образуют с ионами металлов прочные комплексы состава 1:1 (комплексоны), что исключает ступенчатое комплексообразование и упрощает анализ и сопутствующие ему расчеты.

Метод комплексонометрического титрования обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л) и точностью (погрешность 0,1-0,3%), быстр и прост в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селективность), что обеспечило его широкое применение в практике химического анализа.

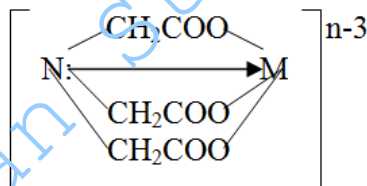
Комплексоны и их свойства

Комплексоны – это специальные органические комплексообразующие реагенты класса аминополикарбоновых кислот, которые являются полидентатными лигандами, связывающие ионы металлов по типу внутрикомплексных солей и широко применяемые в качестве титрантов при количественном определении металлов.

Простейшим комплексоном является нитрилотриуксусная кислота (**комплексон I**, H_3Y):



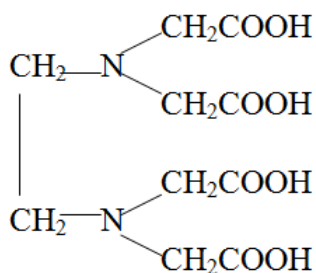
Комплексон I взаимодействует с ионами металлов в молярном соотношении 1:1 и способен образовывать с металлом четыре связи, одна из которых носит донорно-акцепторный характер за счет неподеленной электронной пары атома азота, а три другие ионный – за счет замещения трех ионов водорода карбоксильных групп на ион металла:



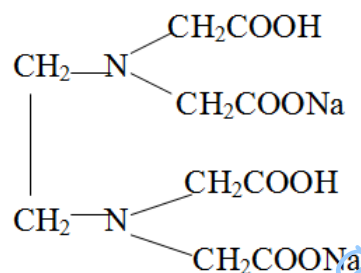
Анион нитрилотриуксусной кислоты при этом четырехдентатен, а комплекс его с металлом (комплексонат) имеет тетраэдрическое строение.

Наиболее распространенными комплексонами являются слабая четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (**комплексон II**,

ЭДТУК, H_4Y) и дигидрат её динатриевой соли (**комплексон III**, ЭДТА, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, торговое название «Трилон Б»):

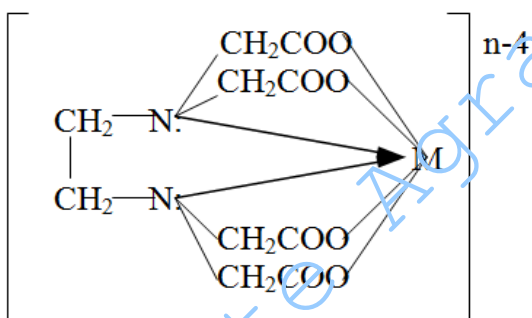


(H_4Y)



($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$)

Четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (Y^{4-}) способен образовывать с ионами металлов шесть связей (шестидентатный лиганд), две из которых за счет атомов азота и четыре – за счет ацетатных групп. С двух-, трех- и четырехзаряженными ионами металлов анион Y^{4-} образует тетраэдрические (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) и октаэдрические комплексы (комплексонаты) состава MY^{n-4} , где n – заряд иона металла.



Комплексонаты практически всех металлов бесцветны и хорошо растворимы в воде.

Следует отметить ряд особенностей протекания реакции, благодаря которым комплексонометрия получила широкое применение в химическом анализе:

1. в результате реакции образуются комплексы только одного состава с соотношением металл:лиганд равным 1:1 (комплексонаты); при этом комплексонаты бесцветны, хорошо растворимы в воде и обладают высокой устойчивостью, так как центральный атом металла прочно связан полидентатным хелатным лигандом;

2. реакция является обратимым процессом и может быть сдвинута как в сторону образования, так и в сторону разрушения комплексопата, что легко достигается с помощью варьирования величины pH раствора – подкисление приводит к смещению равновесия влево к исходным реагентам, а подщелачивание способствует образованию комплексопата;

3. в результате реакции выделяются ионы водорода, поэтому её следует проводить в буферной среде, поддерживая оптимальное значение pH, определяемое

В большинстве случаев конечную точку титрования в комплексометрии устанавливают с помощью металлохромных индикаторов (металлоиндикаторов), которые представляют собой органические вещества (красители), образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее устойчивые по сравнению с их комплексопатами. Образующиеся комплексы отличаются по цвету от свободных ионов или молекул индикатора.

5. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Показатели качества воды – совокупность биологических и физико-химических характеристик воды. Показатели качества воды регламентируются ГОСТами.

Согласно санитарным нормам питьевая вода должна быть безопасна в эпидемиологическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу, и иметь приятные органолептические свойства. Требования (нормативы), которым должна отвечать вода, приведены в санитарных нормах и правилах РФ (СанПиН), и международных стандартах.

В настоящее время для оценки качества воды используются различные показатели: органолептические, химические, бактериологические, и др.

5.1. Органолептические показатели.

К органолептическим показателям, с помощью которых производится определение физических свойств воды, относятся: прозрачность, цветность, запах, вкус.

Прозрачность зависит от количества и состава находящихся в воде взвешенных частиц. Она может ухудшаться за счет попадания в водоемы фекально-хозяйственных и производственных сточных вод, а также дождевых и талых, которые несут с собой большое количество взвешенных частиц почвы с поверхности окружающей территории. Считают, что ухудшение прозрачности воды имеет существенное значение с эпидемиологической точки зрения, так как такая вода может стать причиной возникновения кишечных инфекций. Прозрачность воды определяется при помощи специального шрифта Снеллена, который читают через столб воды, налитой в цилиндр. Выражается в сантиметрах.

Мутность. Показатель, характеризующий наличием в воде взвешенных веществ неорганического происхождения (например карбонаты различных металлов, гидроокиси железа), органического происхождения (коллоиды железа, возможно также бактерио- фито- или зоопланктона) и минерального происхождения (песка, глины, ила). Мутность выражается в мг/дм³. Нормирование мутности, кроме хороших органолептических показателей, обусловлено сорбцией на поверхности взвешенных частиц микроорганизмов, что защищает последних как от химического, так и от ультрафиолетового обеззараживания. И снижение мутности в процессе очистки воды способствует также значительному снижению уровня микробиологического загрязнения.

Цвет воды зависит часто от природных условий. Воды болотистого происхождения (особенно торфяных болот), имеют гамму оттенков от слабо-желтого до коричневого, что зависит от содержания в ней гуминовых веществ. Коллоидные соединения железа придают воде желтовато-зеленоватое окрашивание. Микрофлора и микрофауна, особенно водоросли в период цветения, придают воде ярко-зеленый, бурый и другие окраски. Самую разнообразную окраску вода приобретает в результате стока вод промышленных предприятий. Цветность воды определяют колориметрически при помощи стандартной шкалы и выражают в градусах.

Запах может быть различным: болотный (при разложении растительных органических веществ); гнилостный (от разлагающихся нечистот и отходов), свежей травы, землистый, зловонный и др.

Доброкачественная вода не имеет запаха.

Запахи могут быть естественного (природного) и искусственного происхождения. Природные запахи возникают при цветении водоемов, связаны с разложением органических веществ растительного происхождения; торфяная, болотистая почва также сообщает воде определенный запах. Запахи искусственного происхождения связаны с загрязнением водоемов промышленными сточными водами, стоками из выгребов, хлорированием воды и др.

Запах воды определяется следующим образом: в широкогорлую колбу вместимостью 250-300 мл наливают 100 мл воды, закрывают колбу стеклом, содержимое встряхивают, производя вращательные движения, затем снимают стекло, направляют поток воздуха из колбы к лицу исследуемого и определяют характер и интенсивность запаха. Таким же образом определяется запах подогретой воды. Запах воды определяется терминами: землистый, болотистый, аптечный, гнилостный, хлорный, углеводородный, рыбный, сероводородный и др.

Количественную оценку запаха воды производят путем определения интенсивности по пятибалльной шкале

Количественная оценка запаха воды

Интенсивность запаха	Оценка в баллах	Характер появления запаха
Нет	0	Запах не ощущается
Очень слабая	1	Запах не определяется потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании
Слабая	2	Запах замечается потребителем, если обратить на него внимание
Заметная	3	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде
Сильная	4	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздерживаться от питья
Очень сильная	5	Запах настолько сильный, что делает воду для питья непригодной

Вкус может быть неприятным, если в воду попадут бытовые сточные воды и находящиеся в них примеси загнивают. Различный специфический привкус часто придают воде производственные стоки. Природные воды иногда имеют

своеобразный вкус, что связано с условиями их формирования: соленый привкус придают воде хлориды, горький — сернокислый магний, вязущий — сернокислый кальций и др. Запах и вкус определяют органолептически и оценивают в баллах по пятибалльной системе.

Все другие вкусовые ощущения называются привкусами. Сила вкусового ощущения зависит от концентрации и температуры раздражающего вещества. Исследование воды на вкус возможно только для вод заведомо безвредных. В сомнительных случаях воду следует прокипятить, охладить до 15-20 °С и лишь затем пробовать на вкус. Для определения вкуса воду набирают в рот малыми порциями, держат во рту несколько секунд, не проглатывая ее. Питьевая вода обычно приятного освежающего вкуса, без постороннего привкуса. Привкус воды чаще зависит от повышенных концентраций некоторых минеральных солей в ней. Соли железа в количестве более 0,5 мг/л придают воде чернильный привкус; соли тяжелых металлов – вязущий, сернокислые и фосфорнокислые соли в количестве более 100 мг/л – горький привкус, при содержании хлоридов 200-300 мг/л вода приобретает солоноватый привкус, а при концентрации более 500 мг/л – явно соленый вкус. Возможен привкус от хлора, остающегося после обеззараживания воды. Загрязнение воды органическими веществами животного происхождения придает воде неприятный вкус.

Характер вкуса выражается определениями: соленый, горький, кислый, сладкий; привкусы – рыбный, металлический, хлорный и др. Количественная оценка вкуса и привкуса воды проводится по пятибалльной шкале

Таблица– Количественная оценка вкуса и привкуса воды

Оценка интенсивности вкуса и привкуса в баллах	Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса
0	Нет	Вкус и привкус не ощущаются
1	Очень слабая	Вкус и привкус не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при

		лабораторном исследовании
2	Слабая	Вкус и привкус замечаются потребителем, если обратить на это внимание
3	Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде
4	Отчетливая	Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья
5	Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной к употреблению

Температура воды в интервале 7—11° является наиболее благоприятной для организма человека. В открытых водоемах она меняется в соответствии с изменением температуры воздуха. Подземные воды имеют более постоянную, сравнительно низкую температуру, колебания которой свидетельствуют о возможности подтока поверхностных вод.

Особенность органолептических показателей является то, что они не ограничиваются интенсивностью их воздействия на органы чувств. Для многих соединений указаны предельно-допустимые концентрации (ПДК) в воде, превышение которых отрицательно влияет на органолептические, т.е. вкусовые свойства воды.

Органолептические показатели, или органолептические свойства вода нормируются как по величине допустимого изменения так и конкретным содержанием некоторых химических веществ, способных в концентрациях, превышающих ПДК, ухудшать эти свойства воды.

5.2. Химические показатели качества воды

Показатели токсических химических веществ, включает вещества, содержание которых в питьевой воде может отрицательно влиять на организм человека и здоровье населения в целом.

Химические показатели характеризуют химический состав воды. К данным показателям относят водородный показатель воды рН, кислотность и щелочность, жесткость, минерализацию (сухой остаток), анионный и катионный состав (неорганические вещества), содержание органических веществ.

Водородный показатель (рН)

Водородный показатель (рН) - характеризует концентрацию свободных ионов водорода в воде и выражает степень кислотности или щелочности воды (соотношение в воде ионов H^+ и OH^- образующихся при диссоциации воды) и количественно определяется концентрацией ионов водорода $pH = - \lg [H^+]$

Если в воде пониженное содержание свободных ионов водорода ($pH > 7$) по сравнению с ионами OH^- , то вода будет иметь щелочную реакцию, а при повышенном содержании ионов H^+ ($pH < 7$)- кислую. В идеально чистой дистиллированной воде эти ионы будут уравнивать друг друга. В таких случаях вода нейтральна и $pH = 7$. При растворении в воде различных химических веществ этот баланс может быть нарушен, что приводит к изменению уровня рН.

Определение рН выполняется колориметрическим или электрометрическим методом. Вода с низкой реакцией рН отличается коррозионностью, вода же с высокой реакцией рН проявляет склонность к вспениванию.

В зависимости от уровня рН воды можно условно разделить на несколько групп:

Характеристика вод по pH

Тип воды	Величина pH
сильнокислые воды	< 3
кислые воды	3 - 5
слабокислые воды	5 - 6,5
нейтральные воды	6,5 - 7,5
слабощелочные воды	7,5 - 8,5
щелочные воды	8,5 - 9,5
сильнощелочные воды	> 9,5

Обычно уровень pH находится в пределах, при которых он непосредственно не влияет на потребительские качества воды. Так, в речных водах pH обычно находится в пределах 6.5-8.5, в атмосферных осадках 4.6-6.1, в болотах 5.5-6.0, в морских водах 7.9-8.3. Поэтому ВОЗ не предлагает какой-либо рекомендуемой по медицинским показателям величины для pH. Известно, что при низком pH вода обладает высокой коррозионной активностью, а при высоких уровнях ($\text{pH} > 11$) вода приобретает характерную мылкость, неприятный запах, способна вызывать раздражение глаз и кожи. Именно поэтому для питьевой и хозяйственно-бытовой воды оптимальным считается уровень pH в диапазоне от 6 до 9.

Кислотно-щелочные условия.

По величине pH воды делятся на четыре группы:

- сильнокислые ($\text{pH} < 4$) – связаны с существованием в водах свободной серной кислоты (в вулканических ландшафтах – соляной кислоты);
- слабокислые ($\text{pH} 4\text{-}6,5$) – связаны с органическими кислотами и углекислым газом;
- нейтральные и слабощелочные ($\text{pH} 6,5\text{-}8,5$) – связаны с наличием ионов кальция и HCO_3^- ;
- сильнощелочные ($\text{pH} > 8,5$) – связаны с присутствием соды.

В зависимости от величины рН определяют:

- Содержание сильных кислот
- Общую кислотность
- Общую щелочность
- Содержание щелочей

Общая кислотность

Кислотностью называют содержание в воде веществ, способных вступать в реакцию с гидроксид-ионами (ОН⁻). Кислотность воды определяется эквивалентным количеством гидроксид-ионов, необходимого для реакции.

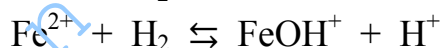
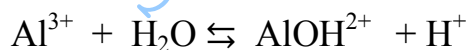
В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободного диоксида углерода. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты и катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований).

Слабые кислоты H₂CO₃, H₂S, H₂SiO₃ диссоциируют в воде незначительно, при их наличии в воде значение рН колеблется в пределах от 4 до 7.



Соли, образованные катионами слабого основания и сильной кислоты.

Катионы слабых оснований Fe⁺², Fe⁺³, Cu⁺², Al⁺³, Pb⁺² гидролизуются в воде:



Гидролиз этих катионов сопровождается появлением некоторого количества Н⁺ значение рН воды сдвигается в кислую область (рН= 4 - 7)

При определении общей кислотности в качестве индикатора используют фенолфталеин, переход окраски которого находится в пределах рН-8-10

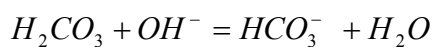
Принцип метода. Метод основан на титровании образца воды раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина до появления слаборозовой

окраски. Титрование заканчивают при $pH=8$, что позволяет оттитровать:

а. свободные сильные кислоты, например:



б. слабые кислоты, например:



слабые двухосновные кислоты (H_2CO_3 , H_2S и др.) в этих условиях превращаются в анионы кислых солей' (HCO_3^- , HS^- , и др.)

в. подавить гидролиз катионов слабых оснований.

Записывают результат титрования (V , мл) и вычисляют общую кислотность анализируемой воды по формуле:

$$K = \frac{C_{щ} V_{щ} 1000}{V_v}, \text{ ммоль/л}$$

$C_{щ}$ – эквивалентная концентрация щелочи

$V_{щ}$ – средний объем щелочи, затраченный на титрование, мл

V_v – объем пробы воды, мл

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Содержание сильных кислот

Сильные кислоты HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 приводят к резкому понижению значению pH . Данные соединения легко диссоциируют, (степень диссоциаций $\alpha \approx 1$) поэтому их присутствие обуславливает сильноокислую реакцию среды ($pH < 3$). В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или их солей за счет сброса промышленных сточных вод. В этих случаях pH может быть ниже 4. Часть общей кислотности, снижающей pH до величин < 4 , называется свободной.

Значение pH воды имеет большое значение с точки зрения возможности ее применения, как в сельскохозяйственном производстве, так и для нужд населения. Высокое содержание ионов водорода H^+ в питьевой воде делает ее непригодной для использования. Воду с большим содержанием свободных кислот нельзя использовать и в сельскохозяйственном производстве.

Если значение pH воды меньше 4, то это большей частью обусловлено присутствием в ней сильных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Для таких образцов определяют содержание сильных кислот.

Принцип метода. Метод основан на титровании образца воды раствором

щелочи до изменения окраски метилоранжа со слабозеленой в желтоватую.



Метилоранж имеет интервал перехода окраски при pH 3,1- 4,4, поэтому присутствие в пробе воды солей слабых оснований, органических кислот не мешает определению свободных сильных кислот.

Вычисляют содержание свободных кислот в анализируемой воде по формуле

$$[H] = \frac{C_{щ}V_{щ}1000}{V_v}, \text{ ммоль/л}$$

$C_{щ}$ – эквивалентная концентрация щелочи

$V_{щ}$ – средний объем щелочи, затраченный на титрование, мл

V_v – объем пробы воды, мл

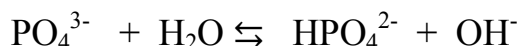
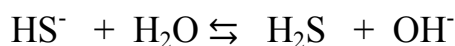
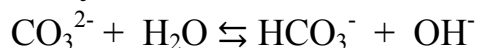
1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Общая щелочность

Щелочностью воды называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов (выражена в ммоль/л). Различают следующие формы щелочности воды: бикарбонатная (гидрокарбонатная), карбонатная, гидратная, фосфатная, силикатная, гуматная – в зависимости от анионов слабых кислот, которыми обуславливается щелочность. Щелочность природных вод, pH которых обычно < 8,35, зависит от присутствия в воде бикарбонатов, карбонатов, иногда и гуматов. Щелочность других форм появляется в процессах обработки воды. Так как в природных водах почти всегда щелочность определяется бикарбонатами, то для таких вод общую щелочность принимают равной карбонатной жесткости.

Щелочная реакция воды вызвана присутствием в воде щелочей и анионов слабых кислот (CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}), анионы гуминовых и органических кислот), которые при гидролизе дают слабые кислоты и основания. Соли, образованные катионами сильного основания и слабой кислоты. Анионы слабых кислот CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , HS^{-} , PO_4^{3-} также подвергаются

гидролизу:

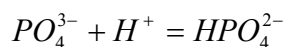
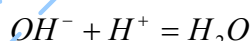
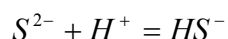
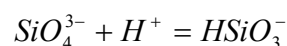
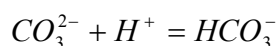


В наибольшей степени подвергаются гидролизу анионы, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} поэтому, значение pH воды резко возрастает ($\text{pH} > 8$). Анионы HPO_4^{2-} , HS^- , гидролизуются в меньшей степени, при их наличии значение pH воды составляет $\text{pH} = 7 - 8$.

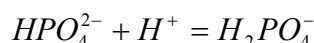
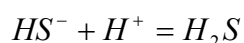
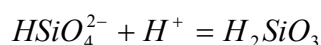
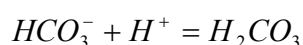
Особенно часто щелочную реакцию имеют грунтовые воды, что вызвано наличием большого количества карбонатов и гидрокарбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Принцип метода. Метод основан на титровании образца воды серной или соляной кислотой (индикатор-метилоранж).

I) Первоначально при титровании идет нейтрализация ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} до HCO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-} , HSiO_3^- и гидроксид ионов OH^- до H_2O ;



II) Затем при титровании до pH 4,4 происходит нейтрализация анионов кислых солей до свободных кислот, HPO_4^{2-} до H_2PO_4^-



титруют до перехода окраски с желтоватой до слабо-розовой.

Вычисляют общую щелочность в анализируемой воде по формуле

$$[\text{A}] = \frac{C_K V_K 1000}{V_в}, \text{ ммоль/л}$$

C_K – эквивалентная концентрация кислоты

V_K – средний объем кислоты, затраченный на титрование, мл

$V_в$ – объем пробы воды, мл

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Минерализация

Общая минерализация представляет собой суммарный количественный показатель содержания растворенных в воде веществ. Этот параметр также называют содержанием растворимых твердых веществ или общим солесодержанием, так как растворенные в воде вещества находятся в виде солей. СанПиН рекомендует верхний предел минерализации в 1000 мг/л. Вода же с низким солесодержанием слишком пресная и безвкусная. К величине минерализации с точки зрения отложения осадков и накипи в нагревательных приборах, паровых котлах, бытовых водогрейных устройствах применяются специальные требования, и чем меньше уровень минерализации (особенно содержание солей жесткости), тем лучше.

Сухой остаток. Величина, характеризующая интегральное загрязнение воды: количество растворенных неорганических и органических веществ. В первую очередь это сказывается на органолептических с. Установлено, что до 1000 мг/л вода можно быть использована для водопотребления. Величина сухого остатка влияет на вкусовые качества питьевой воды. Население может без риска употреблять воду с сухим остатком до 1000 мг/л. При большем значении вкус воды становится неприятным горько-соленым. Следует отметить, что у воды с низким уровнем сухого остатка вкус может отсутствовать и употреблять ее не очень приятно.

Сухой остаток-это общее содержание растворенных твердых веществ в воде, он дает представление о степени минерализации воды. Основными ионами, определяющими сухой остаток,, являются карбонаты, бикарбонаты, хлориды, сульфаты, нитраты, натрий, калий, кальций, магний. Данный показатель влияет на другие показатели качества питьевой воды, такие как привкус, жесткость, коррозирующие свойства и тенденция к накипесбразованию.

Воду с сухим остатком свыше 1000 мг/л называют минерализованной, до 1000 мг/л – пресной. Воду, содержащую до 50 – 100 мг/л, считают слабоминерализованной (дистиллированная), 100 – 300 мг/л – удовлетворительно минерализованной, 300 – 500 мг/л – оптимальной минерализации и 500 – 1000 мг/л – повышено минерализованной. Минерализованной водой является морская, минеральная, пресной – речная, дождевая, вода ледников.

Значение сухого остатка:

1) Вода с повышенным содержанием минеральных солей непригодна для питья, так как имеет соленый или горько- солёный вкус, а её употребление в зависимости от состава солей приводит к неблагоприятным физиологическим изменениям в организме:

- а) способствует перегреву в жаркую погоду,
- б) ведет к нарушению утоления жажды,
- в) изменяет водно-солевой обмен за счёт увеличения гидрофильности тканей,
- г) усиливает моторную и секреторную желудка и кишечника.

2) Слабоминерализованная вода неприятна на вкус, длительное её употребление может привести к нарушению водно-солевого обмена (уменьшение содержания хлоридов в тканях). Такая вода, как правило, содержит мало микроэлементов.

Окисляемость

Окисляемость – это показатель, характеризующий содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых сильным окислителем. Окисляемость выражается в мгO_2 необходимого на окисление этих веществ, содержащихся в 1 дм^3 (л) исследованной воды.

Различают несколько видов окисляемости воды: перманганатную (1 мг KMnO_4 соответствует 0,25 мг O_2), бихроматную, иодатную, цериевую. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным и иодатным методами. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах – как правило, бихроматную окисляемость (называемую также ХПК – химическое потребление кислорода). Окисляемость является очень удобным комплексным параметром, позволяющим оценить общее загрязнение воды органическими веществами. Органические вещества, находящиеся в воде весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам. Их состав формируется как под влиянием биохимических процессов протекающих в водоеме, так и за счет поступления поверхностных и подземных вод, атмосферных осадков, промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

Величина окисляемости природных вод может варьироваться в широких пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов O_2 на литр воды.

Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость, а значит в них содержится высокие концентрации органических веществ по сравнению с подземными. Так, горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2-3 мг $O_2/дм^3$, реки равнинные – 5-12 мг $O_2/дм^3$, реки с болотным питанием – десятки миллиграммов на 1 дм³.

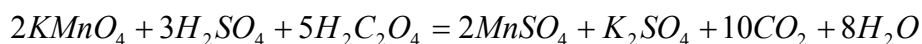
Подземные же воды имеют в среднем окисляемость на уровне от сотых до десятых долей миллиграмма $O_2/дм^3$ (исключения составляют воды в районах нефтегазовых месторождений, торфяников, в сильно заболоченных местностях, подземных вод северной части РФ).

На практике для характеристики воды обычно используется показатель перманганатная окисляемость или перманганатный индекс. Чем больше данное значение, тем выше концентрация загрязнителей. Отметим, что величина перманганатной окисляемости ниже, чем значение полученное для бихроматной практически. Частная или перманганатная окисляемость определяется двумя методами: с помощью перманганата калия в кислой среде - (метод Кубеля), который используется для анализа вод с содержанием хлоридов не более 100 мг/л, и перманганатом калия в щелочной среде – (метод Шульца) применяемый при анализе вод с содержанием хлоридов более 100 мг/л.

При действии перманганата калия окисляются сравнительно легко окисляющиеся вещества. Поэтому метод пригоден для характеристики питьевых вод и вод водоемов, в которые не попадают промышленные стоки, содержащие трудноокисляющиеся соединения. Величина окисляемости - важная гигиеническая характеристика воды. Резкое повышение окисляемости свидетельствует о неблагополучии водоема - о загрязнении его бытовыми стоками.

Принцип метода.

Метод основан на добавлении к пробе исследуемой воды избыточного количества $KMnO_4$ и серной кислоты, с дальнейшим кипячением. Перманганат калия частично расходуется на реакцию окисления ($V_{окисл.}$), а какая-то часть - остается ($V_{ост.}$). Оставшуюся часть определяют методом обратного титрования, добавляя щавелевую кислоту.



Избыток щавелевой кислоты вновь титруется раствором $KMnO_4$ до появления слабо розовой устойчивой окраски.

Вычисляют окисляемость воды по формуле

$$[O] = \frac{C_o V_o M_{э(0)} 1000}{V_b}, \text{ ммоль/л}$$

C_o – эквивалентная концентрация раствора $KMnO_4$

V_k – средний объем раствора $KMnO_4$, затраченный на окисление, мл

V_b – объем пробы воды, мл

$M_{э(0)}$ – эквивалентная масса кислорода ($16/2=8$)

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Жесткость

Общая (полная) жесткость – свойство, вызванное присутствием растворенных в воде веществ, в основном – солей кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}), а также других катионов, которые выступают в значительно меньших количествах, таких как ионы: железа, алюминия, марганца (Mn^{2+}) и тяжелых металлов (стронций Sr^{2+} , барий Ba^{2+}). Но общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других перечисленных ионов – и даже их суммы. Поэтому под жесткостью понимают сумму количеств ионов кальция и магния – общая жесткость, складывающаяся из значений карбонатной (временной, устраняемой кипячением) и некарбонатной (постоянной) жесткости. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов.

В России жесткость воды выражают в мг-экв/дм³ или в моль/л. Карбонатная жесткость (временная) – вызвана присутствием растворенных в воде бикарбонатов, карбонатов и углеводов кальция и магния. Во время нагревания бикарбонаты кальция и магния частично оседают в растворе в результате обратимых реакций гидролиза.

Некарбонатная жесткость (постоянная) – вызывается присутствием растворенных в воде хлоридов, сульфатов и силикатов кальция (не растворяются и не оседают в растворе во время нагревания воды).

Характеристика вод по значению общей жесткости

Группа вод	Единица измерения, ммоль/л
Очень мягкая	до 1,5
Мягкая	1,5 - 4,0
Средней жесткости	4,0 - 8,0
Жесткая	8,0 - 12,0
Очень жесткая	более 12

Общая жесткость воды обусловлена преимущественно присутствием в воде кальция и магния, которые находятся в виде гидрокарбонатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов и других соединений; имеют также значение ионы стронция, железа, бария, марганца.

Виды жесткости:

1. Устранимая – величина, на которую уменьшается общая жесткость воды при кипячении её в течении 1 часа. Обусловлена гидрокарбонатами кальция и магния, которые разрушаются и выпадают в виде карбонатов в осадок (накипь).

2. Карбонатная – это жесткость, обусловленная бикарбонатами и малорастворимыми карбонатами. Устранимая жесткость приблизительно равна карбонатной, но когда в воде много гидрокарбонатов натрия и кальция, карбонатная жесткость значительно превышает устранимую.

3. Постоянная – это жесткость, которая остается после кипячения и обусловлена хлоридами, карбонатами, и сульфатами кальция и магния.

Воду с общей жесткостью до 3,5 мг-экв/л называют мягкой, 3,5-7 – средней жесткости, 7-10 – жесткой, свыше 10 – очень жесткой.

Основными природными источниками жесткости воды являются осадочные породы, фильтрация и сток с почвы. Жесткая вода образуется в

районах с плотным пахотным слоем и известковыми образованиями. Для подземных вод характерна большая жесткость, чем для поверхностных. Подземные воды, богатые карбоновыми кислотами и растворенным кислородом, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к почвам и породам, содержащим минералы кальцита, гипса и доломита.

Основными промышленными источниками жесткости являются стоки предприятий, производящих неорганические химические вещества, и горнодобывающая промышленность. Оксид кальция используется в строительной промышленности, производстве бумажной массы и бумаги, рафинировании сахара, в очистке нефти, дублении и как реагент для очистки воды и сточных вод. Сплавы магния применяются в литейном и штамповочном производстве, бытовых продуктах. Соли магния используются в производстве металлического магния, удобрений, керамики, взрывчатых веществ, медикаментов.

Значение жесткой воды:

- ухудшаются органолептические свойства - вода имеет неприятный вкус;
- нарушается всасывание жиров в кишечнике в результате образования кальциево-магнезиальных нерастворимых мыл при омылении жиров;
- у лиц с чувствительной кожей способствует появлению дерматитов в связи с тем, что кальциево-магнезиальные мыла обладают раздражающим действием
- в хозяйственно-бытовом аспекте: увеличивается расход моющих средств, образуется накипь при кипячении, волосы после мытья становятся жесткими, ткани одежды теряют мягкость и гибкость, ухудшается разваривание мяса и овощей с потерей витаминов в результате связывания их в неусвояемые комплексы,
- имеются данные, что употребление слишком жесткой воды может приводить к увеличению частоты мочекаменной болезни; хотя есть сведения о том, что жесткость может служить защитой от болезней;
- при резком переходе от пользования жесткой водой к мягкой и наоборот могут у людей наблюдаться диспептические явления;

· портит вид, вкус и качество чая, который является важнейшим напитком у населения, стимулирующим желудочную секрецию и утоляющим жажду;

Имеются данные о том, что употребление мягкой воды может явиться причиной сердечно-сосудистых заболеваний.

Определение общей жесткости

Комплексонометрический (старое название трилонометрический) метод определения общей жесткости основан на связывании ионов кальция и магния трилоном Б в комплексные соединения.

С целью предотвращения отрицательного влияния низких значений pH на процесс комплексообразования титрование ведут в присутствии буферной смеси гидроксида аммония с хлоридом аммония (аммонийно-буферная смесь), обеспечивающая стабильное значение pH=9÷10

В качестве индикатора используется "кислотный" хром-темносиний или эриохром черный -Т(ЭХЧ), которые образует с ионами кальция и магния в щелочной среде комплексы красного цвета менее прочные чем комплексоны этих металлов с трилоном Б. Следовательно, при титровании трилоном Б красные комплексы и с индикатором разрушаются, в точке эквивалентности красная окраска переходит в синюю.

Вычисляют общую жесткость воды по формуле

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{C_T V_T 1000}{V_B}, \text{ ммоль/л}$$

C_T – эквивалентная концентрация раствора трилона Б

V_T – средний объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл

V_B – объем пробы воды, мл

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Определение карбонатной жесткости

Метод основан на титрование гидрокарбонатных и карбонатных ионов сильной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа до перехода желтой окраски в оранжевую.

Вычисляют карбонатную жесткость воды по формуле

$$Ж_{\text{карб}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}} 1000}{V_{\text{в}}}, \text{ ммоль/л}$$

$C_{\text{к}}$ – эквивалентная концентрация раствора кислоты

$V_{\text{к}}$ – средний объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл

$V_{\text{в}}$ – объем пробы воды, мл

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Определение остаточной жесткости

Метод основан на титрование гидрокарбонатных и карбонатных ионов сильной кислотой после 1 часа кипячения. Титруют в присутствии индикатора метилоранжа до перехода желтой окраски в оранжевую.

Вычисляют остаточную жесткость воды по формуле

$$Ж_{\text{ост}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}} 1000}{V_{\text{в}}}, \text{ ммоль/л}$$

$C_{\text{к}}$ – эквивалентная концентрация раствора кислоты

$V_{\text{к}}$ – средний объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл

$V_{\text{в}}$ – объем пробы воды, мл

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Определение устранимой жесткости

Устранимую жесткость рассчитывают по разнице:

$$Ж_{\text{устр}} = Ж_{\text{общ}} - Ж_{\text{ост}}$$

Определение содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

Содержание ионов Ca^{2+} в присутствии ионов Mg^{2+} определяют комплексонометрическим титрованием. При титровании трилоном Б используется индикатор мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) до изменения окраски из ярко-розовой до сиреневой. С целью исключения мешающего влияния ионов Mg^{2+} , реакцию комплексообразования ведут в сильно-щелочной среде $\text{pH}=12$. В этих условиях трилон Б взаимодействует только с ионами Ca^{2+} .

Вычисляют содержание кальция по формуле

$$m(\text{Ca}) = \frac{C_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{э}}(\text{Ca}) 1000}{V_{\text{в}}}, \text{ ммоль/л}$$

C_{T} – эквивалентная концентрация раствора трилона Б

V_{T} – средний объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл

$V_{\text{в}}$ – объем пробы воды, мл

$M_{\text{э}}(\text{Ca})$ – эквивалентная масса кислорода ($40/2=20$)

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

Методы умягчения воды.

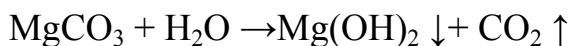
Чтобы сделать воду пригодной для использования в различных отраслях промышленности, ее подвергают операции умягчения. В процессе умягчения воды лежат процессы освобождения воды от ионов жесткости в системе водоподготовки.

методы умягчения:

- термический,
- химический (реагентный)
- ионообменный

Часто с целью получения более высокой глубины умягчения воды эти методы комбинируют, например, термический с химическим (так называемый термохимический метод) или химический с ионообменным.

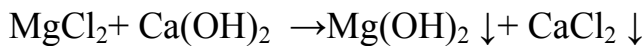
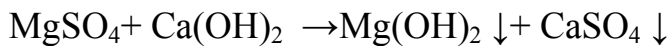
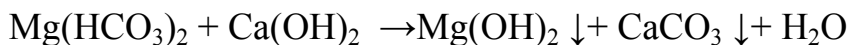
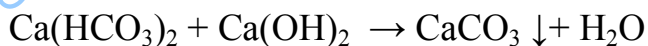
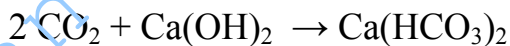
При кипячении удаляется часть жесткости – устранимая, обусловленная присутствием гидрокарбонатов:



В основе умягчения воды реагентным методом лежит связывание ионов жесткости под действием химических веществ в труднорастворимые соединения, которые выводятся из воды при естественном осаждении. В качестве реагентов-осадителей ионов и применяются гашеная известь, кальцинированная сода, едкие щелочи, соли бария, фосфаты

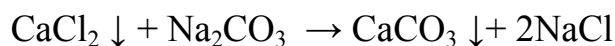
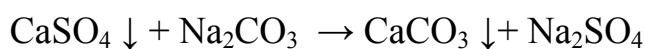
В случае необходимости воду обрабатывают одновременно несколькими реагентами. Например, известь с содой, а потом доумягчают фосфатами.

Химизм умягчения известково-содовым методом включает следующие реакции:

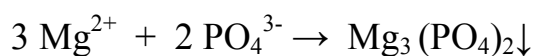
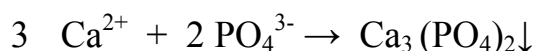


Отсюда следует, что известь расходуется на связывание растворенной углекислоты, устранение карбонатной жесткости, замену магниевой карбонатной жесткости на эквивалентное количество менее вредной кальциевой жесткости.

Введение кальцинированной соды удаляет оставшуюся некарбонатную жесткость (в виде кальциевой):



Полностью устранить жесткость содо-изветкованием не удастся ввиду некоторой растворимости (глубина умягчения около 1 мг-экв./л). Сочетание известково-содового метода с подогревом позволяет получить воду с жесткостью на уровне 0,2-0,035 мг-экв./л. Для более высокой степени умягчения (до 0,02-0,035 мг-экв./л) воду дополнительно обрабатывают фосфатами. В ионном виде реакции умягчения тринатрийфосфатом:

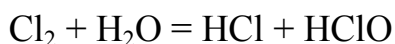


Наиболее эффективным методом умягчения, позволяющим получить воду практически свободной от ионов жесткости, является метод ионного обмена. Он основан на способности некоторых минеральных и органических материалов вступать в обратимые реакции обмена входящих в их состав ионов и др. с ионами и содержащимися в воде. Обмен протекает в эквивалентных количествах на функциональных группах (ионогенных), которые могут быть кислотного или

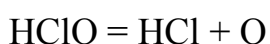
Содержание остаточного хлора в питьевой воде

Для обеспечения требуемого санитарными нормами качества водопроводной воды её обеззараживают в процессе водоподготовки с целью уничтожения опасных для здоровья людей патогенных бактерий и энтеровирусов. Среди разнообразных методов обеззараживания воды до сих пор наиболее широко применяют химическое окисление, причем из сильных окислителей предпочтение отдают хлору, озону, гипохлориту натрия,

хлорной извести. При введении хлора происходит окисление веществ, входящих в состав протоплазмы клеток бактерий, что вызывает их гибель. Спорообразующих бактерий хлор не уничтожает, и это является одним из недостатков данного метода. При введении хлора в воду происходит его гидролиз в соответствии с уравнением:



Образовавшаяся хлорноватистая кислота в кислой и щелочной среде диссоциирует с выделением атомов кислорода, обладающих сильными окислительными свойствами:



В случае использования хлорной извести вначале протекает реакция:



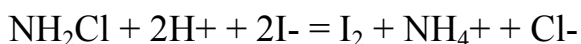
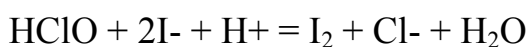
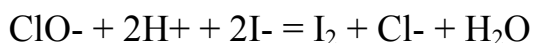
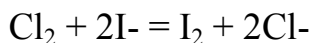
Эффект хлорирования зависит от дозы введенного хлора и продолжительности контакта его с водой. На окисление микроорганизмов расходуется сравнительно небольшая часть введенного в воду хлора, большая же его часть идет на реакции с органическими веществами и некоторыми минеральными примесями, содержащимися в воде. В результате, при хлорировании загрязненной органическими примесями воды, в питьевую воду попадают опасные для здоровья человека органические хлоропроизводные: тригалометаны, различные хлорфенолы и др. Поэтому разрабатываются различные альтернативные методы обеззараживания питьевой воды, однако широкое внедрение их дело будущего, и хлорирование остается основным дешевым, легко контролируемым процессом дезинфицирования при водоподготовке.

На станциях водоочистки выделяют два этапа хлорирования: первичное и вторичное. Первичное хлорирование используется для удаления из речной воды болезнетворных организмов. Вторичное – проводится на завершающем все стадии этапе с целью разрушения любых организмов, оставшихся после фильтрации. Но хлор при этом добавляется в избытке, по сравнению с уровнем, при котором погибают все микроорганизмы. В результате в воде остается остаточный свободный (активный) хлор. Избыток хлора "нейтрализуют" аммиаком, и часть свободного остаточного хлора превращается в связанный хлораминовый: NH_4Cl , NHCl_2 и др.). В связи с этим

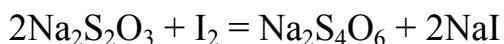
водопроводная вода контролируется на содержание остаточного активного хлора. Предельнодопустимые концентрации (ПДК) составляют для свободного остаточного хлора 0.3–0.5 мг/л, для связанного - 0.8–1.2 мг/л.

Определение содержания остаточного хлора в питьевой воде

метод основан на способности свободного и связанного хлора вытеснять эквивалентное количество I_2 из иодида при подкислении пробы воды:



Выделившийся иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



до исчезновения голубой окраски.

$$[Cl] = \frac{C_T V_T M_{э(Cl)} 1000}{V_B}, \text{ ммоль/л}$$

C_T – эквивалентная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$

V_T – средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, затраченный на титрование, мл

V_B – объем пробы воды, мл

$M_{э}(Cl)$ – эквивалентная масса хлора ($35,5/1=35,5$)

1000 – коэффициент для перехода в ммоль

5.3. Бактериологические показатели

санитарно-бактериологическая оценка производится по косвенным показателям, которыми являются:

- 1) микробное число - общее количество микробов в 1 мл воды (не более 100 в 1 мл)
- 2) содержание кишечной палочки
 - а) коли-титр — наименьшее количество воды (в миллилитрах), в котором содержится одна кишечная палочка,
 - б) коли-индекс — количество кишечных палочек в 1 л воды (не более 3)

6. Методы водоочистки

Предварительная фильтрация. Грубые сетчатые фильтры, обычно на 140 – 305 микрон (50 – 100 mesh), устанавливаются на входе поверхностных вод и удаляют взвешенные частички больших размеров. Они обеспечивают защиту дальнейшего оборудования от забивания, выхода из строя и повреждения.

Осветление это обычно многостадийный процесс, который используется для удаления мутности и взвешенных веществ. Стадии включают дозирование коагулянтов и/или химических веществ, корректирующих pH, которые вступают в реакцию с образованием хлопьев. Хлопья оседают в отстойниках под действием силы тяжести или удаляются при фильтрации воды через безнапорные фильтры. В процессе осветления эффективно удаляются частички с размером > 25 микрон. Процесс осветления не обеспечивает 100%-ую очистку; поэтому вода после осветления может все ещё содержать взвешенные вещества.

Обработка известью (известкование). Добавление извести (CaO) и кальцинированной соды (Na_2CO_3) в воду снижает уровень содержания кальция и магния, и известно как «известковое умягчение». Цель «известкового умягчения» - осадить избыточное содержание солей кальция и магния в виде гидроксидов и затем отфильтровать воду. Этот способ является дешевым, но имеет весьма низкую эффективность. Как правило, вода после такой обработки имеет жесткость 2.5 – 6 мг-экв/л (50 – 120 мг/л).

Дезинфекция— это одна из самых ответственных стадий муниципальной водоочистки. Как правило, после проведения осветления и/или умягчения, в

воду подается газообразный хлор. Хлор убивает бактерии. Для того, чтобы обеспечить достаточную концентрацию для дезинфекции, в воду он подается с избытком. Для того, чтобы предупредить образование хлораминов или хлоргидрокарбонатов, концентрация остаточного хлора должна постоянно контролироваться.

Коррекция pH. Для того, чтобы предупредить коррозию труб, и, в частности, вымывание свинца, pH муниципальных вод корректируется до значений 7,5 – 8,0. При избыточной щелочности pH может быть снижен введением CO_2 .

Локальная водоочистка

Существует много методов локальной водоочистки.

Химические добавки:

- pH коррекция. Некоторые химические вещества и материалы очень чувствительны к величине значения pH. Например, чтобы предотвратить кислотную коррозию в бойлере, pH питающей воды корректируют до значений 8,3 – 9,0.
- Диспергирующие агенты. Обычно диспергирующие агенты добавляют в воду, если есть риск образования накипи. Диспергаторы разрушают образующуюся накипь, предупреждая рост осаждающихся кристаллов на нагревательных элементах.
- Изолирующие (хелатирующие) агенты. Изолирующие агенты используются для предупреждения негативных эффектов, вызываемых накипью, и предупреждения отложений ионов Ca, Mg, Fe, Mn и Al.
- Окисляющие агенты. Окисляющие агенты выполняют 2 различные функции: выступают в роли биоцида или окисляют удаляемые загрязнения.
- Перманганат калия. Перманганат калия (KMnO_4) – сильный окислитель. Он окисляет практически всю органику. Часто используется для перевода двухвалентного железа в трехвалентное с последующим осаждением и фильтрацией.
- Вспомогательные агенты. Вспомогательные агенты, такие как метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), добавляются для нейтрализации окислителей, таких как хлор или озон. В мембранных и ионообменных системах такие вещества защищают мембраны и ионообменные смолы, чувствительные к окислителям.

Напорные фильтры (скорые фильтры)

Типичный такой фильтр состоит из резервуара (танка) для размещения фильтрующей загрузки и управляющих клапанов для управления режимами работы фильтра –сервис, обратная промывка или/и прямая промывка. Самая главная технологическая характеристика напорного фильтра – это отношение скорости потока к площади поперечного сечения фильтрующей загрузки. Несоблюдение этой взаимосвязи является первопричиной выхода из строя или появления проблем с фильтром. Если обнаружались проблемы, то наиболее общая причина их появления для многих фильтров – это неправильная оценка рабочих характеристик. Ниже приведены типы напорных фильтров и их применения:

- Песочные фильтры. Для удаления мутности используется песок или другие фильтрующие загрузки. Если тонкую загрузку разместить над грубой загрузкой, то это приведет к тому, что песчаный фильтр забьется очень быстро и часть более мелких загрязнений может проскочить сквозь фильтр.
- Нейтрализующие фильтры. Нейтрализующие фильтры обычно содержат карбонат кальция (кальцит) (дробленый известняк или мрамор); используются для нейтрализации pH кислых вод.
- Окислительные фильтры. Окислительные фильтры содержат диоксид марганца для окисления и осаждения железа, марганца, сероводорода и других веществ.
- Фильтры с активированным углем. По плотности и пористости АУ сходны с ионообменными смолами. Они сорбируют органику с низким молекулярным весом и удаляют хлор и другие галогены из воды, но не удаляют растворенные соли. Загрузка этих фильтров должна периодически заменяться для предупреждения роста задержанных на ней микроорганизмов. Для удаления накопленных загрязнений требуется частая обратная промывка фильтра, если только фильтр не установлен после систем обратного осмоса или ультрафильтрации.
- Фильтры с двойной или смешанной загрузкой. Фильтры с двойной фильтрующей загрузкой удаляют взвешенные вещества размерами до 20 микрон, но они не удаляют растворенные вещества. Верхний слой – грубый антрацит, за ним – тонкий песок.

Ионообменные системы

Ионообменная система имеет резервуар с мелкозернистой синтетической смолой. Зерна смолы селективно сорбируют или анионы, или

катионы или обмениваются ими. Ионнообменный процесс будет идти до тех пор, пока все активные центры не заполнятся, после чего смола истощит свою емкость и её будет необходимо регенерировать соответствующими химическими веществами.

- Умягчение воды. Ионный обмен при умягчении воды – это один из наиболее распространенных методов водоочистки. В его функции входит удаление из жесткой воды ионов, образующих накипь – ионов кальция и магния. Во многих случаях с помощью ионнообменной смолы можно также удалить и двухвалентное железо. Стандартная установка для умягчения воды имеет 4 главных компонента: резервуар со смолой, бак с раствором соли и управляющий клапан. Однако если требуется высокоочищенная вода, то использование ионного обмена для умягчения воды имеет характерный недостаток – наличие ионов натрия в воде после ионнообменного процесса.

- Деминерализация/деионизация. Деионизация происходит при помощи синтетических ионнообменных смол. Чтобы действительно удалить все содержащиеся в воде ионы, деионизация проводится в две стадии, используя предварительно очищенную воду. Существует два типа синтетических смол: 1 – для удаления катионов, 2 – для удаления анионов. Смолы имеют ограниченную емкость и по мере истощения регенерируются.

- Деионизаторы двухстадийные и со смешанной загрузкой. Существует 2 основных разновидности деионизаторов – двухстадийные и со смешанной загрузкой. Двухстадийные деионизаторы имеют отдельно резервуар с катионообменной смолой и отдельно с анионообменной. В деионизаторах со смешанной загрузкой обе смолы смешаны в одном резервуаре. Вообще, системы со смешанной загрузкой обеспечивают более высокое качество воды при более низкой суммарной емкости, чем двухслойные системы. С помощью деионизации можно получить воду чрезвычайно высококачественную воду. Но только по растворенным ионам и металлам. Деионизацией вообще не удаляется органика, и такой очиститель может стать рассадником для бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артеменко А.И. Справочное руководство по химии. / Малеванный В.А., Тикунова И.В. // Москва Высш. шк.-1990. – 303 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для бакалавров/Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 18-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт; ИД Юрайт, 2012. – 898 с. – Серия: Бакалавр
3. Глинка Н.Г. Задачи и упражнения по общей химии/ Глинка Н.Г. // Москва, «Интеграл-ПРЕСС» - 2005
4. Рабинович В.А. Краткий химический справочник/ Хавин З.Я.// Ленинград «Химия»-1991-432с.

Содержание		
1	Распространение и концентрирование химических элементов в биосфере	3
2	Химическое равновесие	5
3	Произведение растворимости. Условия выпадения и растворения осадка.	8
4	Основы аналитической химии	13
4.1.	Классификация методов анализа	13
4.2	Методы количественного анализа	14
4.3	Титриметрический метод анализа	14
4.4.	Общие правила выполнения титриметрических определений	19
4.5.	Кислотно-основное титрование	22
4.6.	Приготовление раствора	23
4.7	Окислительно-восстановительное титрование	24
4.8	Комплексонометрическое титрование	26
5	Показатели качества воды	29
5.1	Органолептические показатели.	29
5.2	Химические показатели качества воды	34
5.3	Бактериологические показатели	53
6.	Методы водоочистки	53

Kazan State Agrarian University