

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Ю. И. ЛЯХИН, Ю. А. ЧУДИНОВА

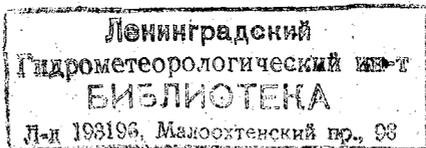
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ГИДРОХИМИИ И ОХРАНЕ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ЛЕНИНГРАД
1982

УДК 551.46:543.31.38.

*Одобрено Ученым советом
Ленинградского гидрометеорологического института*

В настоящей работе, предназначенной для студентов океанологического и гидрологического факультетов, содержится описание лабораторных работ, выполняемых студентами на лабораторных занятиях. Приводятся прописи и последовательность операций при определении основных геохимических ингредиентов, а также некоторых загрязняющих веществ. Описания всех лабораторных работ сопровождаются краткими теоретическими пояснениями.



© Ленинградский гидрометеорологический институт (ЛГМИ), 1982 г.

ДАЧНННННН
1982

ОБЩАЯ ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Успешное выполнение гидрохимических исследований возможно лишь при строгом соблюдении основных химико-аналитических требований, из которых к числу наиболее важных относятся взвешивание, калибровка измерительной посуды, очистка и перекристаллизация реактивов, приготовление растворов.

Взвешивание

Взвешивание является одной из основных операций, от которой зависят правильность и надежность получаемых аналитических данных. В гидрохимической практике для точного взвешивания применяют ручные (аптечные), технохимические и аналитические весы.

Технохимические весы (обычно марки Т-200) применяются для взвешивания с точностью до 0,01 г. Перед взвешиванием проверяют по отвесу горизонтальность весов и в случае необходимости при помощи установочных винтов-ножек приводят платформу весов к горизонтали. Установка весов на нуль шкалы выполняется тарировочными гайками, расположенными на концах коромысла. Вращением тарировочных гаек добиваются равномерного колебания стрелки на одно и то же число делений вправо и влево относительно нуля шкалы. Чашки весов должны быть чистыми, свободными от пыли. Взвешиваемый предмет всегда помещается на левую чашку весов, а разновесы — на правую. Масса взвешиваемого предмета определяется методом подбора разновесов, от большего к меньшему, причем разновесы из набора на чашку переносятся только пинцетом, но не пальцами. Установка предмета на чашку, добавление или снятие разновесов осуществляются при выключенном арретире (весы в нерабочем состоянии).

В тех случаях, когда требуется более высокая точность, применяют метод двойного взвешивания. Предмет взвешивают сначала на левой чашке весов, потом на правой. Поскольку результаты двух взвешиваний очень близки между собой, то за истинную массу принимают среднее арифметическое из двух результатов.

При взятии навески вещества необходимо сначала уравновесить тару (часовое стекло, стаканчик, лист плотной бумаги или кальки), затем выставить на правую чашку разновесы, в сумме

соответствующие навеске, и после этого порциями добавлять в тару отвешиваемое вещество, каждый раз включая арретир, чтобы выявить действительность добавки.

По окончании взвешивания необходимо с чашек весов удалить взвешиваемый предмет, а разновески убрать в гнезда разновесного ящика.

Аналитические весы предназначены для взвешивания с точностью не менее 0,0001 г. В гидрохимической практике широко применяются полуавтоматические аналитические весы с аperiodическим качанием стрелки (демпферные типа АДВ-200), с верхним и нижним расположением демпферов. Последние представляют собой систему встроенных полых цилиндров, при взаимном движении которых возникает сопротивление, гасящее кинетическую энергию колебания коромысла. Весы оснащены вейтографом, устроенным таким образом, что аналитик видит перемещение микрошкалы около неподвижной отсчетной риски.

Аналитические весы помещены в застекленный корпус с двумя открывающимися боковыми дверцами. С наружной стороны корпуса расположены лимбы для автоматической загрузки весов разновесами ценою менее 1 г: внешний лимб вводит сотни миллиграммов, внутренний — десятки миллиграммов. Тысячные и десятитысячные доли грамма отсчитывают по световой шкале. Гири, имеющие вес более 1 г, помещают пинцетом на середину правой чашки.

У польских весов все разновесы накладываются автоматически: с левой стороны имеются лимбы для введения гирек более 1 г (десятки и единицы граммов), с правой стороны — лимбы на введение десятых и сотых долей грамма.

Перед взвешиванием весы включают через трансформатор в электросеть. Затем поворачивают штурвал арретира и после успокоения шкалы, вращая головку корректора, совмещают нуль шкалы с отсчетной рисккой. Выключают арретир, помещают взвешиваемый предмет на левую чашку, закрывают дверцу и приступают к взвешиванию. Разновесы выставляют постепенно, методом подбора от большего к меньшему. Сначала десятки граммов, затем единицы, десятые доли и т. д. Окончательный результат взвешивания можно определить как по положительной, так и по отрицательной частям световой шкалы, причем в первом случае к показаниям суммы гирек прибавляют отсчет по световой шкале, а во втором — вычитают из этой суммы. Предпочтительнее добиваться такого положения, чтобы на отсчетной рискке устанавливалась положительная часть шкалы.

Снятие или наложение разновесов производится при отключенном арретире. Включать арретир можно только при закрытых дверцах корпуса. С весами необходимо работать осторожно: штур-

вал арретира поворачивать плавно, не допускать сотрясений полок, на которых установлены весы.

Перед началом работы полезно прочитать «Правила и порядок работы на аналитических весах», вывешенные в весовом помещении.

Калибровка измерительной посуды

Для точных измерений объемов растворов применяют мерные колбы, кислородные склянки, пипетки и бюретки. Выпускаемая промышленностью измерительная посуда имеет маркировку завода-изготовителя. Однако при массовом изготовлении номинальная вместимость мерной посуды не всегда соответствует ее действительной емкости, что отражается на точности определений объемного анализа. Поэтому перед началом работ измерительную посуду необходимо откалибровать, т. е. определить ее действительный объем.

При калибровке используют дистиллированную воду, выдержанную вместе с посудой не менее часа в лабораторном помещении, где проводят взвешивание.

Различают два способа калибровки — на наполнение и на сливание. Первый из них проводится путем последовательного взвешивания сначала сухого калибруемого предмета, а затем его же, заполненного водой (колбы, кислородные склянки). Второй способ выполняется путем сливания определенного объема воды из калибруемого предмета в предварительно взвешенный бюкс (стаканчик с притертой крышкой) с последующим повторным их взвешиванием (пипетки и бюретки). По найденной массе воды рассчитывают действительный объем посуды. Так как при работе с измерительной посудой температура окружающей среды не остается постоянной, необходимо во время калибровки одновременно с взвешиванием воды измерять ее температуру и приводить измеряемый объем к стандартной температуре. В СССР стандартной температурой при измерении объемов принято считать 20°C . Температуру воды в момент калибрования измеряют термометром с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$. Для вычисления истинных объемов при калибровке составлены вспомогательные таблицы.

Перед калибровкой посуду необходимо тщательно вымыть до полного смачивания стенок. Посуду сначала отмывают от механических загрязнений горячей водой с помощью ершей. Химические загрязнения чаще всего отмывают хромовой смесью. Последняя представляет собой насыщенный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте, является очень сильным окислителем и требует осторожного обращения (капли смеси вызывают ожоги на руках и разрушают одежду). Для обезжиривания посуду, предварительно промыв водой, заполняют на четверть хромо-

вой смесью, обмывают внутренние стенки, наклоня и поворачивая сосуд во все стороны, сливают смесь в специальную склянку для хранения, а сосуд не менее шести раз промывают водопроводной водой, а затем дистиллированной.

Калибровка мерных колб

Тщательно вымытую и высушенную колбу взвешивают дважды — сначала на левой, потом на правой чашке теххимических весов. Взвесив, наполняют ее дистиллированной водой из другого сосуда через химическую воронку или сифон, пока уровень воды не остановится ниже кольцевой черты примерно на 1 см. После чего воду добавляют по каплям до черты, которая должна быть касательной к резко очерченной части мениска воды. Наполненную колбу вновь взвешивают дважды (на левой и на правой чашках). Если при параллельных взвешиваниях расхождение в массах не превышает 0,05 г, берут среднюю из двух величин, в противном случае необходимо отрегулировать весы. Сразу после взвешивания измеряют температуру воды с точностью до 0,1 °С.

Истинный объем колбы вычисляется по формуле

$$V_{\text{ист}} = \frac{W_t}{W_{20}} \cdot 1000,$$

где $V_{\text{ист}}$ — истинный объем калибруемой колбы, выраженный в миллилитрах и приведенный к температуре 20 °С; W_t — масса воды в граммах при температуре взвешивания; W_{20} — масса 1 л воды в граммах, приведенной к 20 °С и нормальному давлению (табл. 1).

Таблица 1

Масса дистиллированной воды при различных температурах в стеклянном сосуде, который при 20 °С и 760 мм рт. ст. имеет объем 1 л

$t^{\circ}\text{C}$	W_{20} , г	$t^{\circ}\text{C}$	W_{20} , г
15	997,93	21	997,00
16	997,80	22	996,80
17	997,65	23	996,61
18	997,51	24	996,39
19	997,34	25	996,18
20	997,18	26	995,94

Поправка к объему колбы

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} \cdot 1000 - V, \text{ или } \Delta = V_{\text{ист}} - V,$$

где V — номинальный объем по заводской марке на колбе.

Таблица 2

Запись результатов калибрования

№ колбы	Номинальный объем, мл	Масса сухой колбы, г			Масса колбы с водой, г			Масса воды, г W_t	t °C	W_{20}	$V_{ист}$	V	Δ
		левая чашка	правая чашка	среднее	левая чашка	правая чашка	среднее						

Калибровка кислородных склянок

Кислородные склянки применяют для отбора проб воды и фиксации растворенного в ней кислорода. Это стеклянные бутылочки емкостью 100—120 мл с пришлифованными пробками. Объем склянки определяется при закрытой пробке. Потеря и замена пробки влекут за собой изменение объема воды в склянке, поэтому пробки привязывают к горлышку и маркируют однотипно склянке.

Чистую и сухую кислородную склянку взвешивают дважды на теххимических весах. Затем склянку заполняют до краев (с «горкой») дистиллированной водой, закрывают пробкой так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха, насухо вытирают влагу снаружи фильтровальной бумагой или полотенцем и вновь дважды взвешивают, после чего измеряют температуру воды.

Действительную вместимость кислородной склянки вычисляют далее, как и при калибровке мерных колб, используя табл. 1. Форма записи та же.

Калибровка пипеток

Пипетки служат для отмеривания и переноса точного объема раствора из одного сосуда в другой и бывают двух видов: прямые и с расширенной частью, вместимостью 1—100 мл. Пипетки с расширением бывают простые (пипетки Мора) и с автоматической установкой нуля (пипетки ГОИНа). Микропипетки емкостью 0,1—1,0 мл обычно калибровки не подвергаются.

При калибровке пипеток используется весовой стаканчик с притертой крышкой (бюкс), массу которого предварительно определяют на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Засосав дистиллированную воду в пипетку на 2—3 см выше метки, ее верхнее отверстие быстро и плотно зажимают указатель-

ным пальцем правой руки. Избыток воды по каплям сливают из пипетки, слегка ослабляя нажим пальца, до совпадения мениска с чертой, которая должна быть на уровне глаз. Затем обтирают внешние капли, переносят в предварительно взвешенный бюкс и дают воде свободно вытечь, прикасаясь кончиком пипетки к внутренней стенке бюкса. Через 15 с после опорожнения пипетки отводят ее кончик от стенки бюкса. В кончике пипетки всегда остается небольшое количество воды, так как пипетка градуируется на вытекание. Выдуть эту воду нельзя. Бюкс закрывают крышкой и снова взвешивают на аналитических весах.

Массу воды в объеме пипетки вычисляют по разности взвешиваний бюкса с водой и пустого бюкса, повторяемых 2—3 раза, и берут среднее арифметическое, если расхождение между параллельными взвешиваниями не превышает 0,005 г. Среднюю величину округляют до сотых долей грамма. Измеряют температуру воды и рассчитывают истинный объем и поправку с точностью до 0,01 мл, как описано при калибровке колб.

Таблица 3

Запись результатов

№ п/п	№ пипеток	Номинальный объем	Масса бюкса, г		Масса воды, г W_t	W_t средняя	$t^{\circ}\text{C}$	W_{20}	$V_{\text{ист}}$	Δ
			пустого	с водой						

Калибровка бюреток

Бюретки представляют собой длинные цилиндрические градуированные стеклянные сосуды, один конец которых снабжен стеклянным краном или резиновой трубкой, соединенной с капилляром. Резиновая трубка имеет снаружи зажим (спиральный) или внутри стеклянный шарик (в качестве пробки).

Макробюретки объемом от 10 до 100 мл отградуированы на миллилитры с минимальной ценой деления до 0,05 мл. Микробюретки вместимостью от 1,0 до 10 мл отградуированы на 0,01—0,02 мл.

В гидрохимической практике применяются бюретки простые и с автоматической установкой нуля, прямые и с шаром вверх.

При отсчете показаний бюретки глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска. Объем бесцветных растворов отсчитывают по нижней, а окрашенных — по верхней части мениска. Лучше всего наблюдать мениск на белом фоне.

Калибровку бюретки начинают с заполнения ее водой и устанавливают мениска на нулевом делении. Проверяют заполнение кончика бюретки, в котором не должно быть пузырьков воздуха, и удаляют с него капли воды.

Взвешивают на аналитических весах пустой бюкс с точностью до 0,001 г, затем медленно спускают в него из бюретки определенный объем воды. Закрывают бюкс крышкой и вновь взвешивают. Обычно калибровку начинают со спуска 5 мл воды, при этом ее масса будет равна разнице в массах бюкса с водой и пустого бюкса. Определение массы воды между делениями 0 и 5 мл повторяют дважды. Если расхождение между параллельными взвешиваниями не превышает 0,05 г, берут среднее арифметическое, измеряют температуру воды и рассчитывают поправку к объему 5 мл по формуле

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} \cdot 1000 - V,$$

где V — отсчет по бюретке (калибруемый интервал). Поправки рассчитываются до 0,01 мл.

Аналогичным образом калибруют следующие интервалы. Простые и автоматические бюретки калибруются в интервалах 0—5,0—10, 0—15,0—20 мл и т. д. Интервалы калибровки микробюреток 0—1, 0—2, 0—3, 0—4 мл и т. д. В бюретках с шаром сначала определяют объем шара, а потом калибруют градуированную часть.

По данным калибровки на миллиметровой бумаге вычерчивают калибровочную кривую (по вертикали — отсчеты с бюретки, по горизонтали — поправки), которая служит для составления таблички поправок «от» и «до».

Таблица 4

Запись калибровки бюреток

№ бюретки	№ п/п	Отсчет бюретки V , мл	Масса бюкса, г		Масса воды, г W_t	t , °C	W_{20}	Δ
			пустого	с водой				

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕАКТИВОВ

Для приготовления точных растворов исходные реактивы, несмотря на высокую квалификацию, должны пройти дополнительную очистку, так как даже небольшие примеси могут вызвать существенные погрешности при анализах.

Самый простой метод очистки твердых веществ состоит в перекристаллизации их из водных растворов. Нередко перекристаллизацию производят дважды. Для этого необходимое количество твердого вещества отвешивают на теххимических весах и растворяют в таком объеме воды, чтобы при температуре, близкой к кипению, получился насыщенный раствор. Этот раствор фильтруют в горячем виде через воронку Бюхнера или стеклянные фильтры при отсасывании для отделения нерастворимых веществ. Профильтрованный раствор быстро охлаждают при помешивании, чтобы обеспечить полноту осаждения. Кристаллы отфильтровывают, высушивают и помещают в эксикатор.

Для приготовления точного раствора необходимое количество вещества отвешивают на аналитических весах. Навеску без потерь переносят через воронку в калиброванную мерную колбу. Бюкс 5—6 раз ополаскивают бидистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. Затем заполняют колбу водой до половины, полностью растворяют навеску и доводят объем до метки. Закрыв колбу пробкой, переворачивают ее 15—20 раз, чтобы хорошо перемешать раствор. Измеряют температуру воды, на которой готовился раствор, и рассчитывают поправочный коэффициент на неточность объема колбы при отклонении температуры от 20 °С по формуле

$$K = \frac{V_{\text{ист}}}{V_{\text{ист}} + \Delta_t},$$

где Δ_t — температурная поправка (табл. 5); $V_{\text{ист}}$ — истинный объем колбы.

Таблица 5

Температурные поправки к объемам колб
для случаев отклонения температуры от 20 °С

Объем V , мл	Температура t , °С										
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
200	0,15	0,13	0,10	0,07	0,03	0	-0,04	-0,08	-0,12	-0,16	-0,21
250	0,19	0,16	0,12	0,09	0,04	0	-0,05	-0,10	-0,15	-0,20	-0,26
500	0,38	0,32	0,25	0,17	0,09	0	-0,10	-0,19	-0,30	-0,40	-0,52
1000	0,76	0,63	0,49	0,34	0,17	0	-0,19	-0,38	-0,59	-0,80	-1,03

Перекристаллизация NaCl

Отвесить на теххимических весах 29 г соли и растворить в 100 мл дистиллированной воды при нагревании до кипения. Полученный раствор профильтровать через складчатый фильтр, поместив его в воронку, укрепленную в кольце штатива. Фильтрат

собрать в чистый стаканчик. Раствор охладить в чашке со снегом или льдом до 0°C . К охлажденному раствору прибавлять х. ч. HCl до образования осадка NaCl (провести пробу на полноту осаждения).

Полученный осадок отфильтровать через стеклянный фильтр Шотта отсасыванием при помощи водоструйного насоса. Весь осадок количественно (без потерь) перенести на фильтр и отжать. После чего при помощи чистого шпателя полученную соль перенести в фарфоровую чашку и прокалить на плитке при постоянном перемешивании шпателем до характерного потрескивания. Соль охладить в эксикаторе и перенести в банку с хорошо пригнанной крышкой. К банке приклеивается этикетка образца

NaCl
перекристаллизована
12.III.76.
вес 15 г
гр. 0—318 Иванов

Готовый препарат сдать преподавателю.

Перекристаллизация бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Отвесить на теххимических весах 25 г бихромата калия и растворить в 75 мл воды при температуре около 100°C . Если раствор получился мутным, отфильтровать его горячим через стеклянный фильтр и охлаждать до 0°C (в чашке со снегом или льдом), помешивая стеклянной палочкой.

Выпавшие кристаллы отфильтровать под вакуумом на стеклянном фильтре, высушить сначала на воздухе, между листами фильтровальной бумаги, затем в фарфоровой чашечке в сушильном шкафу при температуре $180\text{—}200^{\circ}\text{C}$ в течение 1—1,5 ч и охладить в эксикаторе.

Горячий раствор бихромата калия нельзя фильтровать через бумажный фильтр, так как фильтровальная бумага разрушается.

Перекристаллизованный препарат бихромата калия хранится в стеклянной банке с притертой пробкой. На этикетке указывается дата перекристаллизации.

Готовый препарат сдать преподавателю.

Перекристаллизация тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Буру перекристаллизовывают при температуре не выше 55°C , так как только при этой температуре можно получить десятиводную кристаллическую буру. При более высокой температуре получают кристаллы с непостоянным составом кристаллизационной воды.

Растворить в 100 мл дистиллированной воды 20 г химически чистого препарата буры при нагревании не выше 55°C. Нагретый раствор быстро профильтровать через складчатый фильтр. Сосуд с фильтратом поместить в охлажденную льдом воду. При непрерывном перемешивании фильтрата стеклянной палочкой выпадают кристаллы десятиводной буры. Кристаллы отсосать на воронке Бюхнера и сушить 2—3 дня между листами фильтровальной бумаги. Готовый препарат перенести в банку с хорошо пригнанной крышкой и хранить в эксикаторе. На банку приклеить этикетку обычного образца.

Банку с бурой сдать преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРНОСТИ СИЛЬНО ОПРЕСНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЫ

Под хлорностью морской воды при аргентометрическом ее определении понимают суммарную массу в граммах ионов галогенов (хлорида, бромида, иодида, за исключением фторида), содержащихся в 1 кг морской воды, в пересчете на эквивалентное содержание хлорида. Хлорность определяют путем титрования пробы морской воды раствором нитрата серебра до полного осаждения всех указанных выше ионов.

Сильно опресненной морской водой принято считать воду, в которой содержание хлорид-иона не превышает 1 г/л. На приустьевых взморьях больших рек вследствие сильного разбавления морских вод речными, имеющими иной солевой состав, нарушаются характерные для открытого океана соотношения между главнейшими ионами. Поэтому определение хлорности дает возможность вычислить хлорные коэффициенты различных компонентов солевого состава, что позволяет характеризовать распространение речных струй в море.

Растворы и реактивы

Растворы азотнокислого серебра AgNO_3 . Для получения необходимой точности определения хлорности готовят растворы двух концентраций, 1 мл которых осаждает 2,5 и 1 мг хлорид-иона. Их готовят растворением соответственно 12,0 и 4,8 г х.ч. AgNO_3 в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и хранят в темных бутылках.

Стандартные растворы хлористого натрия используют для установки титра рабочих растворов AgNO_3 . Их готовят растворением 4,1210 и 1,6484 г перекристаллизованного и прокаленного при 500—600°C х.ч. NaCl в дистиллированной воде

в мерной колбе на 1 л. В 1 мл этих растворов соответственно содержится точно 2,5 и 1,0 мг хлорид-иона. Можно применять мерные колбы меньшего объема (обязательно калиброванные) с введением поправки на температуру.

Раствор индикатора готовят растворением 10 г х. ч. хромата калия K_2CrO_4 в 90 мл дистиллированной воды (10%-ный раствор). Применение этого реактива в качестве индикатора основано на том, что осадок Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета имеет несколько большую растворимость, чем $AgCl$, и образуется только после того, как хлорид-ионы полностью выпадают в осадок в составе $AgCl$.

Определение титра раствора азотнокислого серебра

Перед началом титрования проб воды необходимо проверить титр каждого из растворов $AgNO_3$.

Калиброванную бюретку емкостью 25 мл с ценой деления 0,1 мл дважды промыть используемым раствором $AgNO_3$, заполнить ее, убедиться в отсутствии воздушных пузырей в кончике бюретки и установить уровень раствора на нулевое деление, убрать внешние капли с кончика бюретки. Затем калиброванную пипетку трижды ополоснуть небольшим количеством соответствующего стандартного раствора $NaCl$ и перенести ею в коническую колбу 20 мл этого раствора, после чего добавить туда же 80 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром), 1 мл раствора индикатора и при энергичном перемешивании титровать раствором $AgNO_3$. Наиболее удобно положение при титровании, когда левая рука работает на зажиме бюретки, а правая круговыми движениями качает колбу. Локти при этом должны упираться в стол.

Конец титрования определяется по переходу первоначальной желто-зеленой окраски титруемой жидкости к красновато-оранжевой от прибавления одной капли раствора $AgNO_3$. Титрование проводят дважды и берут среднее арифметическое, если результаты различаются не более чем на 0,1 мл.

Титр раствора $AgNO_3$ вычисляют с точностью до 0,001 мг/мл по формуле

$$T_{AgNO_3} = \frac{a \cdot c}{n},$$

где a — истинный объем пипетки; c — истинное содержание хлоридов в 1 мл раствора $NaCl$; n — исправленный на калибровку отсчет бюретки (среднее из двух определений).

Выбор концентрации рабочего раствора AgNO_3

Для выбора рабочего раствора в маленькую коническую колбу отмеривают пипеткой 5 мл исследуемой воды, прибавляют две капли индикатора и титруют крепким раствором AgNO_3 , 1 мл которого соответствует 2,5 мг Cl^- . Если расход рабочего раствора будет от 2 до 1 мл, то проба содержит от 500 до 1000 мг/л хлоридов, и использовать нужно крепкий рабочий раствор. Если расход титранта менее 1 мл, то проба содержит хлоридов менее 500 мг/л. Тогда необходимо взять другой, более слабый, рабочий раствор AgNO_3 .

Определение хлорности пробы

При концентрации хлоридов более 500 мг/л отмерить в коническую колбу калиброванной пипеткой 50 мл пробы, а при концентрации хлоридов менее 500 мг/л взять 100 мл пробы. После прибавления 1 мл индикатора титровать пробу при энергичном перемешивании до появления от одной капли красновато-оранжевого оттенка. Через 30 с после окончания титрования снять отсчет бюретки с точностью до 0,01 деления. Оттитрованную жидкость и все другие отходы сливать в специальную банку для хранения отходов серебра. Титровальную колбу ополоснуть дистиллированной водой и повторить титрование той же пробы.

Результаты титрования вычисляются по формуле

$$\text{Cl}^-(\text{мг/л}) = \frac{T_{\text{AgNO}_3} \cdot n \cdot 1000}{V}$$

где n — исправленный отсчет бюретки; V — истинный объем пипетки.

Таблица 6

Запись и обработка результатов определения

Установление титра AgNO_3				Титрование пробы воды						
раствор NaCl	a , мл	отсчет бюретки		T_{AgNO_3} мг Cl^- /л	№ про- бы	V , мл	отсчет бюретки		содержание Cl^-	
		n , мл	$n_{\text{ср}}$				n , мл	$n_{\text{ср}}$	мг/л	мг-экв/л

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРНОСТИ И СОЛЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пробу морской воды титруют раствором нитрата серебра, используя в качестве индикатора хромат калия. Титр раствора AgNO_3 устанавливают с помощью нормальной воды. Определив хлорность пробы воды, находят по уравнению

$$S^{\circ}/_{\infty} = 1,80655 \cdot Cl^{\circ}/_{\infty}$$

или по таблицам, основанным на этом уравнении, ее соленость, выраженную в весовых единицах (г/кг или промилле).

Указанное уравнение пригодно для океана и для морей, имеющих свободный водообмен с океаном. Для внутренних морей установлены другие соотношения.

Растворы и реактивы

Нормальная морская вода представляет собой фильтрованную океаническую воду, хлорность которой близка к $19,38^{\circ}/_{\infty}$, что соответствует солености $35^{\circ}/_{\infty}$. Нормальная вода выпускается изготовителями в запаянных стеклянных баллонах емкостью 250 мл. У гидрохимиков она хранится в склянках с пришлифованной пробкой и колпаком. Хлорность нормальной воды известна с точностью до $0,001^{\circ}/_{\infty}$.

Раствор азотнокислого серебра готовят растворением 37,1 г х. ч. AgNO_3 в дистиллированной воде в колбе на 1 л, отфильтровывают от мути и хранят в темных бутылках.

Раствор индикатора готовят растворением 10 г х. ч. K_2CrO_4 в 90 мл дистиллированной воды (10%-ный раствор).

Приборы и посуда

Магнитная мешалка.

Бюретки морские, с автоматической установкой нуля, калиброванные, прямые (для широкого диапазона соленостей) или с шаром (для высоких соленостей), с ценой деления 0,05 мл.

Пипетки автоматические на 15 мл, калиброванные.

Рюмка, титровальная на 100 мл (или плоскодонный химический стакан на 100—150 мл).

Капельница для индикатора.

Палочка стеклянная с резиновым наконечником для перемешивания титруемой пробы (при отсутствии магнитной мешалки).

Стержень железный, длиной 1,5—2,0 см, в полиэтиленовой оболочке для перемешивания пробы магнитной мешалкой.

*Определение поправки к титру азотнокислого серебра
по нормальной воде*

Бюретку дважды промыть раствором AgNO_3 , затем заполнить, до нуля, проверив отсутствие пузырьков в носике бюретки. Ополоснуть автоматическую пипетку нормальной водой, перенести 15 мл ее в титровальную рюмку или стаканчик и после добавления 5 капель индикатора титровать раствором азотнокислого серебра. Во время титрования энергично перемешивать раствор стеклянной палочкой или магнитной мешалкой. До появления оранжевых пятен хромата серебра раствор титровать при полностью открытом кране, а затем по каплям. Титрование заканчивают после появления слабой оранжевой окраски осадка, не исчезающей в течение 20 с. Через 15 с снять отсчет бюретки с точностью до 0,01 деления. Оттитрованный раствор вылить в банку для отходов, а титровальный сосуд ополоснуть дистиллированной водой.

Титрование повторить при строгом соблюдении тех же условий и взять средний отсчет, если расхождение не превышает 0,02 деления.

Разность α между расходом азотнокислого серебра A и хлорностью нормальной воды N учитывается при вычислении хлорности проб, но не должна выходить за пределы $-0,150$ и $+0,145$, для которых рассчитаны специальные таблицы. В противном случае нужно изменить концентрацию рабочего раствора AgNO_3 , добавив к нему воды или сухой соли. Расчет добавок осуществляется по формулам:

для случая $A < N$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = (v - a) \cdot \frac{\alpha}{A},$$

для случая $A > N$

$$x_{\text{AgNO}_3} = \frac{(v - a) \cdot \alpha \cdot 37,1}{1000 \cdot A},$$

где $x_{\text{H}_2\text{O}}$ — количество (мл) дистиллированной воды, которое необходимо добавить к раствору; v — первоначальный объем рабочего раствора (мл); a — количество раствора (мл), израсходованного на промывку бюретки и титрование; x_{AgNO_3} — число граммов азотнокислого серебра, которое необходимо добавить к раствору.

Для быстрого расчета добавок удобна также номограмма, приводимая в гидрохимических руководствах.

После исправления раствора AgNO_3 необходимо тщательно его перемешать, промыть бюретку и вновь определить титр по нормальной воде.

Определение хлорности в пробах морской воды

Сполоснув пипетку исследуемой водой, имеющей температуру лаборатории, перенести 15 мл пробы в титровальный сосуд. Добавить 5 капель индикатора и титровать, установив предварительно рабочий раствор AgNO_3 в бюретке на нуль, точно так же, как и при определении титра. Оттитрованную жидкость с осадком хлористого серебра сливать в банку для отходов. Титрование повторить дважды или трижды до получения сходящихся результатов.

По окончании работы пипетку заполнить дистиллированной водой, а бюретку — раствором азотнокислого серебра и покрыть ее чехлом из плотной черной материи.

Вычисление результатов

Хлорность морской воды вычисляется по формуле

$$\text{Cl}^{\circ}/_{00} = a + k,$$

где a — исправленный отсчет бюретки после титрования; k — поправка титрования, определяемая через a по Океанографическим таблицам. Далее в этих же таблицах из подборки «Соотношение величин $\text{Cl}^{\circ}/_{00}$, $\text{S}^{\circ}/_{00}$ σ_0 и $\rho_{17,5}$ » по хлорности находят величину солёности.

Таблица 7

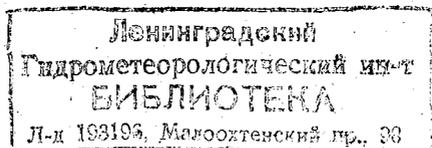
Запись результатов определения $\text{Cl}^{\circ}/_{00}$ и $\text{S}^{\circ}/_{00}$

Определение коэффициента a

Отсчет бюретки				Поправка бюретки	Исправленный отсчет бюретки, А	N	$a = N - A$
1	2	3	средний				

Определение $\text{Cl}^{\circ}/_{00}$ и $\text{S}^{\circ}/_{00}$

№ пробы	a	$\Delta_{\text{бюр}}$	$a + \Delta_{\text{бюр}}$	k	$\text{Cl}^{\circ}/_{00}$	$\text{S}^{\circ}/_{00}$



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электрометрический метод определения солёности основан на измерении относительной электропроводности морской воды, меняющейся в зависимости от количества растворённых в ней солей. Измерения проводят бесконтактным датчиком, состоящим из двух индуктивно связанных трансформаторов, с автоматической компенсацией влияния температуры на электропроводность.

Значения электропроводности в относительных единицах по Международным океанологическим таблицам переводят в солёность.

Приборы и необходимые растворы

Солемер типа ГМ-65 или СОЛ-65.

Нормальная морская вода.

Субнормальная вода — фильтрованная морская вода ($Cl > 18\text{‰}$, хлорность которой определяют титрованием относительно стандартной нормальной воды). Субнормальная вода применяется в целях экономии нормальной воды.

Калибровка солемера

1. Проверить готовность солемера. Для этого поворотом арретира поставить при отключенном приборе стрелку индикатора на нуль, подключить шнур питания к батарее аккумуляторов, включить тумблеры «питание» и «нагрев», переключатель «*v-k-t*» перевести в положение «*v*». Стрелка индикатора должна находиться на окрашенном участке шкалы, в противном случае необходимо зарядить аккумуляторы. При отсутствии реакции стрелки индикатора следует поменять его полярность.

2. Вычислить солёность нормальной воды по формуле $S\text{‰} = 1,80655 \cdot Cl\text{‰}$, и по Международным океанологическим таблицам определить ее электропроводность. Измерить ртутным термометром температуру воды.

3. Переключатель «электропроводность» поставить в положение, соответствующее электропроводности нормальной воды. Переключатель «*v-k-t*» перевести в положение «*k*», через резиновый шланг с помощью насоса заполнить датчик нормальной водой (появление пузырьков воздуха в датчике недопустимо), включить тумблер «питание» и поставить стрелку индикатора на нуль переключателем «калибровка». Промывать датчик нормальной водой, выпуская ее в сливную камеру, пока измерительная система при-

бора не примет температуру воды. Последнее контролируется отклонением стрелки индикатора, которую необходимо возвратить в нулевое положение.

4. Перевести переключатель «*v-k-t*» в положение «*t*», вращением ручки «температура» поставить стрелку индикатора на нуль и сделать отсчет по лимбе «температура». По таблице приложения 1 к паспорту солемера перевести относительные значения лимба в градусы Цельсия. Если полученная температура отличается от измеренной термометром не более чем на 1°C, то в этой же таблице приложения 1 найти соответствующее положение переключателя «компенсация». После установки компенсации переключателем «калибровка» снова вывести стрелку индикатора на нуль.

Ход определения солености морской воды

Температура пробы должна соответствовать температуре калибровки прибора, для чего пробы воды в течение 2—3 ч выдерживаются в помещении рядом с солемером. Перед измерением необходимо проверить температуру воды и удостовериться, что она находится в пределах установленной термокомпенсации.

При измерении электропроводности проб переключатели «калибровка» и «компенсация» находятся в установленном при калибровке положении.

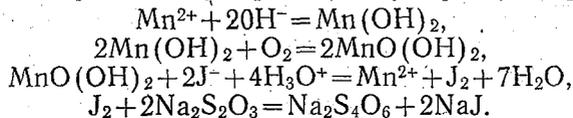
Датчик прибора промыть 1—2 раза исследуемой пробой и заполнить ею ячейку, не допуская появления пузырьков воздуха. Затем лимбами переключателя «электропроводность» установить стрелку индикатора на нуль, отсчитать по лимбам значение электропроводности и в Международных океанологических таблицах найти соответствующее значение солености.

После окончания работы промыть ячейку дистиллированной водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Метод Винклера основан на окислении кислородом двухвалентного марганца до нерастворимой в воде бурой гидроокиси четырехвалентного марганца, который в кислой среде выделяет из иодистого калия свободный иод, количественно определяемый титрованным раствором гипосульфита (тиосульфата) натрия:



Из уравнений видно, что количество выделившегося иода строго эквивалентно количеству молекулярного кислорода.

Необходимые реактивы и растворы

Раствор хлористого (или сернокислого марганца) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Для приготовления отвешивают на технических весах 250 г х. ч. соли и растворяют в 200—300 мл дистиллированной воды. Раствор фильтруют и доводят объем дистиллатом до 500 мл.

Щелочной раствор иодистого калия. Сначала готовят отдельно два раствора (А и Б).

А. Отвешивают на весах 75 г х. ч. иодистого калия и растворяют в химическом стакане в 50 мл дистиллированной воды. Вместо иодистого калия можно брать 68 г иодистого натрия.

Б. Отвешивают 250 г х. ч. едкого натра, высыпают его в фарфоровый стакан и растворяют, приливая 150—200 мл дистиллата. Вместо едкого натра можно брать 350 г едкого калия.

Оба раствора (А и Б) переливают в мерный стакан емкостью 500 мл, смешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор серной кислоты 1:4 готовят приливанием одного объема х. ч. H_2SO_4 (плотности 1,84) к четырем объемам дистиллированной воды (не наоборот!) в фарфоровом стакане при помешивании.

Раствор крахмала (0,5%-ный) готовят ежедневно перед началом определений.

Раствор иодистого калия (10%-ный) готовят растворением 10 г очищенного КИ в 90 мл дистиллата.

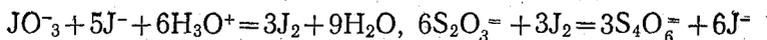
Раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,02 н, готовят растворением 5,0 г соли в предварительно прокипяченной и охлажденной дистиллированной воде в литровой мерной колбе с доведением объема раствора до метки. Хранить в бутылке из темного стекла, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью.

Стандартный раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,02 н. Навеску 0,9808 г химически чистого перекристаллизованного бихромата калия перенести без потерь в мерную колбу на 1 л и довести до метки дистиллированной водой.

Определение поправочного коэффициента к нормальности раствора тиосульфата натрия

Ввиду неустойчивости 0,02 н раствора тиосульфата натрия необходимо ежедневно перед началом работы определять поправочный коэффициент к его нормальности, пользуясь точным стандартным раствором иодата или биодата.

Поправочный коэффициент находят при титровании по иону иодата (или биодата) в кислом растворе:



Следовательно, один моль иодата эквивалентен шести молям тиосульфата.

В коническую колбу налить 40—50 мл дистиллата, растворить в нем 10 мл 10%-ного раствора КJ и добавить 2 мл серной кислоты. Затем автоматической калиброванной пипеткой прилить 15 мл стандартного раствора иодата калия, колбу закрыть, осторожно перемешать и через минуту титровать тиосульфатом из автоматической калиброванной бюретки на 25 мл. До появления светло-желтой окраски титрование вести без индикатора, после чего прибавить 1 мл раствора крахмала и 50 мл дистиллата и титровать до полного обесцвечивания раствора от одной капли титранта. Титрование повторить 2—3 раза и взять среднее арифметическое из отсчетов по бюретке, если разность между параллельными определениями не превышает 0,05 мл. Поправочный коэффициент вычисляется с точностью до 0,001 по формуле

$$K_{\text{тип}} = \frac{a}{b},$$

где a — истинный объем пипетки (мл) при отборе точного раствора; b — средний отсчет бюретки при титровании точного раствора с поправкой на калибровку бюретки.

Определение растворенного кислорода в пробах воды

Прежде всего необходимо отобрать пробу воды в кислородную склянку и зафиксировать в ней кислород. Заполнение склянки производится через резиновый шланг. Предварительно дважды ополоснуть склянку, опустив кончик шланга до дна. Заполнение продолжать до тех пор, пока половина объема не перельется через горлышко, чтобы сменилась вода, соприкасавшаяся с воздухом. Затем, не прекращая тока воды, вынуть из склянки шланг. В склянку внести последовательно 1 мл раствора соли марганца и 1 мл щелочного раствора КJ (для каждого должна быть отдельная пипетка). Пипетки с вводимыми реактивами необходимо опускать до половины высоты склянки и вынимать по мере вытекания раствора. Склянку тщательно закрыть пробкой, не допуская попадания пузырьков воздуха; и энергично перемешать образовавшийся осадок 15—20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения его в воде. Склянку поместить в темное место для отстаивания.

После того как осадок будет занимать объем менее половины высоты кислородной склянки и раствор над осадком станет прозрачным, склянку открыть и ввести туда 5 мл раствора кислоты

пипеткой с резиновой грушей, не взмучивая осадка. Склянку вновь закрыть и перемешивать до полного растворения осадка.

Все содержимое склянки перенести в коническую колбу, обязательно сполоснуть склянку небольшим количеством дистиллата и прилить его к пробе. Титровать рабочим раствором тиосульфата, как и при определении поправочного коэффициента к его нормальности, используя раствор крахмала.

Содержание кислорода в мл/л вычисляют с точностью до 0,01 мл по формуле

$$O_2(\text{мл/л}) = \frac{8nNK}{(V-2)1,429} \cdot 1000,$$

где 8 — эквивалентная масса кислорода; n — отсчет по бюретке с поправкой на калибровку; N — номинальная нормальность раствора тиосульфата (0,02); $(V-2)$ — объем кислородной склянки за вычетом 2 мл прибавленных реактивов; 1,429 — масса (мг) 1 мл кислорода при 0°C и давления 760 мм; K — поправочный коэффициент к нормальности раствора тиосульфата.

Таким образом, содержание кислорода приводится к нормальным условиям (0°C и 760 мм).

Так как некоторые величины, входящие в формулу, постоянны, ее можно упростить:

$$O_2(\text{мл/л}) = \frac{111,96 \cdot n \cdot K}{V-2}$$

Для суждения о степени насыщенности воды кислородом необходимо полученное фактическое содержание (O_2) отнести к величине растворимости кислорода (O'_2) в воде при данных температуре и солености (приводится в Океанологических таблицах) и выразить в процентах:

$$O_2 = \frac{O_2}{O'_2} \cdot 100\%$$

Нередко удобно пользоваться содержанием растворенного кислорода, выраженного в микрограмм-атомах на литр:

$$O_2(\text{мкг-ат/л}) = O_2(\text{мл/л}) \cdot 89,3.$$

Таблица 8

Записи результатов определения кислорода

Поправочный коэффициент к N тиосульфата

Истинный объем пипетки a , мл	Исправленные отсчеты по бюретке				
	1	2	3	средний v	K

№ пробы	№ ск-лянки	V	V-2	n	O ₂ , мл/л	t° воды	S ⁰ /∞	O'₂	O₂, %	O₂, мкг-ат/л

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ (в нейтральной среде)

Величина перманганатной окисляемости косвенно характеризует суммарное содержание нестойкого органического вещества в морской воде. Принцип данного метода основан на окислении в определенных условиях содержащихся в воде органических веществ активными химическими окислителями. Величина окисляемости определяется количеством затраченного окислителя и выражается числом миллиграммов кислорода, необходимого для окисления веществ, содержащихся в 1 л воды (мг О/л).

При определении окисляемости пробу воды обрабатывают раствором перманганата калия при 10-минутном кипячении. Оставшийся перманганат определяют обратным титрованием. Для этого остаток перманганата разрушают иодистым калием; а выделившийся свободный иод в количестве, эквивалентном KMnO_4 , титруют раствором тиосульфата. Таким образом, количество перманганата (в эквиваленте кислорода), затраченного на окисление органических веществ, вычисляют по разности объемов раствора тиосульфата, израсходованного на титрование всего первоначального количества перманганата (а) и оставшегося после окисления органических веществ (в).

Необходимые реактивы, растворы и посуда

Реактивы и растворы, применяемые при определении кислорода:

- рабочий 0,02 н раствор тиосульфата натрия;
- точный 0,02 раствор иодноватокислого калия;
- 0,5% -ный раствор крахмала;
- 10% -ный раствор иодистого калия;
- раствор серной кислоты 1 : 4.

0,02 н раствор KMnO_4 . Растворить 0,32 г х. ч. реактива в 0,5 л дистиллата, дать отстояться в темноте в течение 10 дней, после чего осторожно сифонировать раствор в посуду из темного стекла с шлифованной пробкой.

Раствор х. ч. серной кислоты (1:3).

Пипетки емкостью 100, 50, 25, 10 мл (калиброванные), 5 и 2 мл.

Колбы конические емкостью 250 мл с пробками-холодильниками.

Электроплитки, кристаллизаторы для охлаждения проб.

Ход определения и вычисление результата

Перед началом работы определить поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата так же, как при определении растворенного кислорода.

Определение соотношения растворов перманганата калия и тиосульфата натрия. В коническую колбу прилить мерным цилиндром 100 мл дистиллата, 5 мл 10%-ного раствора иодистого калия, 2 мл раствора серной кислоты, 10 мл 0,02 н раствора перманганата (калиброванной пипеткой), хорошо перемешать и титровать выделившийся иод 0,02 н раствором тиосульфата до слабожелтого цвета. Затем добавить 1 мл раствора крахмала и титровать до обесцвечивания от одной капли тиосульфата. Через 30 с снять отсчет бюретки с точностью до 0,01 мл. Определение провести дважды и, если разница в отсчетах не превышает 0,05 мл, вычислить среднее значение, ввести поправку на калибровку бюретки, записать найденное соотношение (а).

Ход определения окисляемости в пробе воды. В чистую коническую колбу отмерить пипеткой 100 мл пробы и 10 мл 0,02 н раствора перманганата, закрыть колбу пробкой-холодильником, заполненной водой до половины, поставить колбу на электроплитку. Отметить момент закипания и кипятить ровно 10 мин. Кипение должно быть ровным, без толчков, для чего подложить под колбу асбестовую сетку. После кипячения охладить раствор до комнатной температуры в кристаллизаторе с водопроводной водой (10 мин). Затем в колбу добавить 5 мл 10%-ного раствора иодистого калия и 5 мл раствора серной кислоты (1:3). Хорошо перемешать и сразу титровать выделившийся иод раствором тиосульфата, как при определении соотношения между рабочими растворами реактивов. Взять отсчет по бюретке, исправить его поправкой на калибровку бюретки (отсчет в).

Во время кипячения и охлаждения проба должна сохранять цвет избытка перманганата (сине-фиолетовый). Если цвет изменится на бурый, то это свидетельствует о повышенном содержании органики, значит следует повторить определение, взяв меньший объем пробы (50, 25 или 10 мл) и разбавив ее дистиллатом до 100 мл.

После титрования каждая колба должна быть тщательно вымыта дистиллированной водой.

Вычисление результатов (вычислять до 0,01 мг) проводится по формуле

$$O^{ок}(\text{мгО/л}) = \frac{8(a-b)NK \cdot 1000}{V},$$

где 8 — эквивалент кислорода; a — объем раствора тиосульфата (с поправкой на бюретку) при установлении соотношения растворов перманганата и тиосульфата; b — расход раствора тиосульфата (с поправкой на бюретку) на титрование остатка перманганата после кипячения; K — поправочный коэффициент нормальности тиосульфата; N — нормальность раствора тиосульфата (0,02 н), V — объем взятой пробы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (рН) МОРСКОЙ ВОДЫ

Для определения рН применяются визуальный колориметрический и потенциометрический методы.

Колориметрический метод

Колориметрическое определение рН (метод стандартной шкалы) состоит в том, что окраску пробы морской воды с введенным в нее индикатором сравнивают с окраской буферных эталонов стандартной шкалы с тем же индикатором, точное значение рН которых установлено электрометрическим методом. Сравнение ведется визуально по интенсивности и оттенку основного цвета.

Необходимые растворы, приборы и посуда

Буферные растворы и шкала рН. Стандартная шкала рН включает: набор запаянных в ампулы стандартных буферных растворов с добавленным в них индикатором; растворы индикаторов в отдельных склянках; ящик с гнездами для хранения ампул, пробирок, пипеток для индикаторов, термометра и склянок с индикаторами.

Буферные растворы готовят путем смешения борной кислоты и ее соли (буры) в определенных концентрациях. Буферные растворы для определения рН морских вод готовят с добавлением хлористого натрия, а для пресных вод — без него. Шкалу нельзя ос-

тавлять открытой на прямом солнечном освещении, так как индикаторы выцветают.

Индикаторы. В качестве индикаторов используют растворы крезолового красного, тимолового синего и бромтимолового синего, которые применяются в зависимости от диапазона значений рН. Первый индикатор наиболее пригоден в интервале 7,6—8,2; второй — 8,2—9,1; третий — при рН меньше 7,60.

Ход определения рН и вычисление результатов

Определение рН выполняют сразу после отбора проб из батометра.

В пробирку налить пробу до черты (15 мл) и добавить индикатор пипеткой в количестве, указанном в паспорте шкалы (обычно 0,5 мл). Пробирку закрыть пробкой и содержимое осторожно, не встряхивая, перемешать плавным перевертыванием. Затем сравнить окраску пробы с окраской стандартных растворов шкалы. Держа пробирку с пробой за верхний конец, поднести ее к ампулам шкалы и выбрать визуально эталон, наиболее близкий к пробе по интенсивности и оттенку окраски. Сравнить окраску эталона и пробы на белом фоне. Если окраски совпадают, приписать пробе рН эталона. Если цвет пробирки с пробой занимает промежуточное положение между двумя эталонами, определить рН пробы визуальным интерполированием. В случае когда окраска пробы не входит в интервал рН данного индикатора, следует пробу вылить, ополоснуть пробирку исследуемой водой, взять новую порцию пробы и добавить к ней другой индикатор.

Записать найденное значение рН (рН_{наблюденное}), измерить термометром температуру пробы в момент определения и записать температуру шкалы по термометру, находящемуся в пробирке с водой, которая хранится в гнезде ящика шкалы. Узнать также температуру воды *in situ*.

Значение рН зависит от температуры и солености воды, а также от температуры буферных растворов. Истинное значение рН получают приведением к температуре буферных растворов 18°C и морской воды *in situ* с введением температурных и солевых поправок (форма Буха-Бруевича, рН_в):

$$\text{pH}_B = \text{pH}_{\text{набл}} + \Delta \text{pH}_t + \alpha(t_b - t_w) + \gamma(t'_w - t_w) + \Delta \text{pH}_s,$$

где рН_{набл} — непосредственно наблюдаемое значение рН морской воды при сравнении со шкалой; ΔpH_t — поправка для приведения значений шкалы к 18°C; $\alpha(t_b - t'_w)$ — поправка на разность температур буферного раствора и пробы в момент определения, соответствующая температурному коэффициенту константы диссоциации выбранного индикатора; $\gamma(t'_w - t_w)$ — поправка на разность температур морской воды в момент определения и *in situ* (γ —

температурный коэффициент рН воды); ΔpH_s — солевая поправка.

Для приведения pH_B к 0°C вводится еще одна поправка:

$$\text{pH}_0 = \text{pH}_B + \gamma t_w.$$

Значения поправок приведены в табл. 9—12, каждая поправка вводится со своим знаком.

Таблица 9
Солевые поправки ΔpH_s к индикаторам для морской воды

$S, \text{‰}$	ΔpH_s	$S, \text{‰}$	ΔpH_s	$S, \text{‰}$	ΔpH_s
0,2	+0,20	7	-0,08	22	-0,21
0,8	+0,14	10	-0,12	24	-0,22
1	+0,12	13	-0,15	27	-0,23
3	+0,06	16	-0,18	30	-0,24
3	+0,02	18	-0,19	33	-0,26
4	-0,01	20	-0,20	38	-0,26

Таблица 10
Поправки ΔpH_t для приведения значений рН шкалы к 18°C

Температура шкалы в момент опред., t_b	Визуально определяемое значение рН					
	7,7	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6
16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
22	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03
24	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04

Таблица 11
Поправки $\alpha(t_b - t_w')$ для двух индикаторов

$(t_b - t_w'), ^\circ\text{C}$	Крезоловый красный	Тимоловый синий
1	0,01	0,01
2	0,02	0,02
3	0,03	0,02
4	0,04	0,03
5	0,04	0,04
6	0,05	0,05
7	0,06	0,06
8	0,07	0,06
9	0,08	0,07
10	0,09	0,08

Поправки $\gamma(t'_w - t_w)$

$(t'_w - t_w), ^\circ\text{C}$	Визуально определяемое значение рН					
	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6
1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
5	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
7	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08
9	0,08	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11
11	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,13
13	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16
15	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
17	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20
19	0,16	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23
21	0,18	0,20	0,21	0,22	0,24	0,25

Примечание к табл. 11: поправка вводится со знаком $t_b - t'_w$.

Примечание к табл. 12: поправка вводится со знаком разности $t'_w - t_w$.

Таблица 13

Коэффициент γ для различных рН_B

рН _B	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6
γ	0,0086	0,0093	0,0100	0,0106	0,0113	0,0120

Электрометрический метод

Для измерения рН используется система, состоящая из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 (в диапазоне температур от 0 до 35 °С) и вспомогательного хлорсеребряного электрода. Между поверхностью шарика стеклянного электрода и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития в поверхностных слоях стекла замещаются ионами водорода. Возникающая разность потенциалов E_x определяется активностью ионов водорода в растворе. Электрическая цепь при измерении этой э. д. с. создается внутренним контактным электродом, осуществляющим электрический контакт с раствором внутри стеклянного электрода, и хлорсеребряным электродом, осуществляющим электрический контакт с исследуемым раствором. Вспомогательный электрод помещают вне контролируемого раствора и соединяют с ним электролитическим ключом — трубкой, заканчивающейся пористой перегородкой, через которую просачивается насыщенный раствор

KCl, снижающий диффузионный потенциал между вспомогательным электродом и исследуемым раствором.

Э. д. с. всей системы равна

$$E = E_{\kappa} + E_{\text{всп}} + E_{\text{вн}} + E_x,$$

где E_{κ} — э. д. с. между внутренним контактным электродом и раствором внутри стеклянного электрода; $E_{\text{всп}}$ — э. д. с. между поверхностью контактного электрода и раствором внутри вспомогательного электрода; $E_{\text{вн}}$ — э. д. с. на внутренней поверхности стеклянного электрода; E_x — э. д. с. на наружной поверхности стеклянного электрода.

Величины E_{κ} , $E_{\text{всп}}$, $E_{\text{вн}}$ не зависят от состава исследуемого раствора и меняются лишь при изменении температуры. Следовательно, э. д. с. всей электродной системы линейно зависит от pH исследуемого раствора. Измеряя э. д. с. электродной системы с помощью милливольтметра, шкала которого градуирована в единицах pH, определяют pH исследуемого раствора.

Приборы и необходимые растворы

pH-метры «рН-121» или «рН-262» с набором измерительных электродов.

Стандартные буферные растворы с pH 4,01; 6,86 и 9,18 при 25 °С, приготовленные на лишенной CO₂ дистиллированной воде.

Раствор хлористого калия KCl, насыщенный при 25 °С, для заполнения хлорсеребряного электрода.

Склянки для стандартных буферных растворов.

Стаканчики на 50 мл для растворов и проб воды при измерении pH.

Подготовка прибора к работе

1. Подключить электроды к прибору, заземлить прибор, подключить ручную или автоматическую термокомпенсацию (последняя применяется в тех случаях, когда температура контролируемого раствора меняется быстро), заполнить вспомогательный электрод насыщенным раствором KCl, закрепить термометр в держателе штатива.

2. Проверить установку механического нуля шкалы прибора.

3. Отрегулировать положение откидного столика так, чтобы электроды погружались в раствор на глубину 20—40 мм. В стаканчик залить дистиллированной воды и подставить его под электроды. До начала работ стеклянный электрод должен быть вымочен в дистиллате в течение одних суток, а в перерывах между измерениями находится в дистиллированной воде.

4. Переключатель «род работ» установить в положение «рН». На панели «рН-121» нажать кнопку «О, t ». На панели «рН-262» переключатель «размах шкалы» установить в положение «10 рН», а «начало шкалы» — в положение «О». С помощью сетевого шнура включить прибор в электросеть и оставить на прогрев в течение 1 ч.

Настройка рН-метра по буферным растворам

Отсчет показаний рН на «рН-121» осуществляется по верхней шкале показывающего прибора, если нажата кнопка выбранного диапазона 1—4, 4—9, 9—14. В таком случае отсчет прибавляется к значению нижней границы диапазона. При нажатии кнопки «—1—14» отсчет показаний производится по нижней шкале прибора.

На «рН-262» применяется следующее правило отсчета показаний:

$$A = x + ky,$$

где A — получаемая величина рН; x — положение переключателя «начало работ»; y — отсчет по шкале прибора; k — множитель 1 или 10 в зависимости от положения переключателя «диапазон измерений».

1. Убрать из-под электродов стаканчик с дистиллатом, просушить электроды фильтровальной бумагой, подставить под электроды стаканчик с выбранным буферным раствором, на «рН-121» ручкой «температура раствора» стрелку показывающего прибора установить против отметки, соответствующей температуре буферного раствора, на термокомпенсаторе «рН-262» набрать ручками данную температуру.

2. Нажать кнопки диапазонов, соответствующих рН буферного раствора, и через 3 мин с помощью ручки «калибровка» («Е_n») установить стрелку на показание, равное значению рН буферного раствора. Подставить под электроды другой буферный раствор, предварительно нажав кнопку «О, t » (для «рН-262» переключатель «размах шкалы» перевести в положение 10 рН), промыв электроды дистиллатом и просушив их фильтровальной бумагой. Снова зафиксировать необходимый диапазон, подрегулировать термокомпенсацию и теперь уже ручкой «крутизна» («S₂₀») установить стрелку на рН данного буферного раствора. Операции с двумя буферными растворами повторять, пока показания прибора не будут соответствовать рН буферных растворов с точностью не ниже $\pm 0,02$ рН (табл. 14).

Значения рН стандартных буферных растворов

Температура, °С	Буферные растворы		
	1	2	3
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18

Анализ проб морской воды

1. Промыв и просушив электроды, подставить под них стаканчик с морской водой. При этом необходимо иметь в виду, что при замене контролируемого раствора и по окончании измерения должна быть нажата кнопка «0, t» (рН-121) или ручка «размах шкалы» (рН-262) переведена в положение 10 рН.

2. Регуляторы термокомпенсаторов привести в положение, соответствующее температуре воды.

3. Установить необходимый узкий диапазон измерений, определить сначала приблизительную величину рН на широком диапазоне.

4. После того как стрелка прибора примет устойчивое положение (3—4 мин), снять отсчет и записать его вместе с температурой в момент измерения.

5. Для приведения рН к температуре *in situ* используется формула

$$\text{pH}_V = \text{pH}'_t + K(t' - t),$$

где pH'_t — измеренное значение рН; t' — температура в момент измерения; t — температура воды *in situ*; K — температурный коэффициент рН (0,0114 ед. рН/°С).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ

Общую щелочность выражают числом миллиграмм-эквивалентов соляной кислоты, требующейся для нейтрализации 1 л морской воды до рН-5,55, когда анионы слабых кислот количественно замещаются анионами сильной кислоты.

Метод определения основан на прямом титровании исследуемой воды раствором соляной кислоты. Для удаления выделяюще-

гося углекислого газа необходимо через титруемую пробу пропускать струю воздуха, лишенного углекислого газа.

Объемно-аналитический метод

В этом случае точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски индикатора при pH около 5,55. Титрование осуществляется вручную.

Необходимые растворы и оборудование

Соляная кислота 0,1 н. Готовят из фиксанала в мерной колбе емкостью 1 л.

Рабочий 0,02 н раствор соляной кислоты готовят разбавлением 0,1 н раствора в 5 раз дистиллированной водой.

Точный 0,02 н раствор буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). 0,9536 дважды перекристаллизованного и высушенного на воздухе до постоянной массы х.ч. реактива растворяют в дистиллате в мерной калиброванной колбе на 250 мл. Поправочный коэффициент к раствору буры (до 0,001) вычисляют по формуле

$$K_6 = \frac{V}{v_1 + \Delta},$$

где V — номинальный объем колбы (заводская марка); V_1 — истинный объем колбы; Δ — температурная поправка на вместимость колбы. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Смешанный индикатор. Смесь определенных количеств метилового красного и метиленового голубого в спиртовом растворе. Правильно приготовленный индикатор имеет зеленовато-бурую окраску. Зеленый цвет нейтрализуют 0,1 н раствором соляной кислоты, а бурый — 0,1 н раствором едкого натра, добавляемыми осторожно, каплями при тщательном перемешивании.

Аскарит (волоконный асбест, пропитанный раствором едкого натра) или натронная известь, помещенные в трубку, для поглощения CO_2 из продуваемого воздуха. Трубка присоединяется к микрокомпрессору.

Микробюретка с шаром (калиброванная). Объем бюретки 10 мл, объем шара 5 мл, цена деления 0,01 мл.

Пипетки (калиброванные): на 20 мл для отбора пробы, на 10 мл для отмеривания точного раствора буры.

Титровальный сосуд с приспособлением для продувания через пробу воздуха, лишенного CO_2 .

Капельница для индикатора.

Микрокомпрессор воздушный МК-1.

Установка титра соляной кислоты

Бюретку заполнить раствором соляной кислоты до метки выше шара (верхний нуль). В сосуд для титрования отобрать калиброванной пипеткой 10 мл точного раствора-буры. Добавить 5 капель смешанного индикатора и продувать в течение 5 мин воздухом, свободным от CO_2 . Затем приступить к титрованию, не прекращая продувания. Титрование вести до перехода зеленой окраски к лимонной со слабо-розовым оттенком, не исчезающим в течение 3-минутного продувания. После окончания титрования снять с бюретки отсчет с точностью до 0,001 мл, исправить его на калибровку бюретки. Определение выполнить 2—3 раза. Если отсчеты параллельных определений различаются не более чем на 0,005 мл, взять среднее и вычислить поправочный коэффициент с точностью до 0,001 по формуле

$$K_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{п}} K_6}{a + \Delta},$$

где $V_{\text{п}}$ — истинный объем пипетки для отбора раствора буры; K_6 — поправочный коэффициент к раствору буры; a — количество соляной кислоты (мл), израсходованной на титрование буры; Δ — инструментальная поправка бюретки.

Определение щелочности морской воды

Заполнить бюретку раствором соляной кислоты до нижнего нуля, отмерить калиброванной пипеткой 20 мл пробы в титровальный сосуд. Добавить 5 капель смешанного индикатора, продувать пробу в течение 5 мин воздухом, лишенным CO_2 , после чего приступить к титрованию, не прекращая продувания. Титровать до появления устойчивой лимонной окраски с розоватым оттенком, не исчезающей в течение 3 мин. Окончив титрование, снять отсчет с бюретки с точностью до 0,001. После этого слить оттитрованную жидкость, титровальный сосуд промыть дистиллированной водой.

Вычисление результатов производится по формуле

$$\text{Alk (мг-экв/л)} = \frac{(a + \Delta) N K_{\text{HCl}}}{V} 1000,$$

где $(a + \Delta)$ — отсчет по бюретке с поправкой на калибровку; N — нормальность соляной кислоты (0,02 н); K_{HCl} — поправочный коэффициент к нормальности соляной кислоты; V — истинный объем титруемой пробы.

Электрометрический (потенциометрический) метод

Электрометрический метод определения общей щелочности морской воды основан на изменении концентрации водородных ионов, или рН, в процессе прямого титрования пробы титрованным раствором соляной кислоты до рН=5,55. Для измерения используется лабораторный рН-метр, спаренный с блоком автоматического титрования, обеспечивающим порционную подачу титрующего раствора в пробу.

Необходимые приборы, растворы и оборудование

рН-метр — милливольтметр рН-121.

Блок автоматического титрования БАТ-15.

Мешалка магнитная.

Стаканы для титрования на 50 мл.

Микробюретка автоматическая на 15 мл (калиброванная).

Растворы и реактивы те же, что и при объемном определении щелочности.

Подготовка установки к работе

1. Установить рН-метр на блоке автотитрования. Справа от приборов устанавливается штатив, на котором укрепляется магнитная мешалка и держатель электродов. Микробюретка с бутылкой для НСl устанавливается справа от штатива.

2. Соединить гнезда «2 V» рН-метра с гнездами «Вход, 0...2 V» блока БАТ-15 кабелем, заземлить рН-метр, БАТ-15 и магнитную мешалку.

3. Закрепить в держателе стеклянный и вспомогательный электроды, чтобы нижний конец вспомогательного был на 3—4 мм ниже шарика измерительного электрода. Подключить электроды к соответствующим гнездам рН-метра.

4. Вставить в магнитный клапан резиновую трубку, связывающую микробюретку с дозирующей трубкой, укрепить последнюю в держателе так, чтобы ее конец был на 3—4 мм ниже конца вспомогательного электрода. Электроды погрузить в стаканчик с дистиллатом.

5. Переключатель рода работы рН-метра установить в положение «0», на БАТ-15 нажать кнопку «стоп». Включить рН-метр и БАТ-15 в электросеть.

6. После 30-минутного прогрева провести настройку рН-метра по буферным растворам.

7. На рН-метре установить кнопкой диапазон рН 4—9.

8. На панели БАТ-15 нажать кнопки «-1, узкий», «4», «вниз» и ручкой реохорда значение 1,55 на шкале для установки задан-

ной точки титрования. Ручку «выдержка» установить на значение 30 с, ручку «зона» установить на значение 3,5.

Порядок титрования

1. Определить поправочный коэффициент к нормальности HCl.

Предварительно промыть стаканчик, электроды и перемешивающий стержень дистиллированной водой. Заполнить бюретку и дозирующую трубку раствором HCl. Перенести калиброванной пипеткой 10 мл стандартного раствора буры в стаканчик, установить его на мешалку под электроды. Добавить туда столько дистиллата, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Опустить в раствор стеклянную трубку от системы, поглощающей CO₂ из воздуха, включить микрокомпрессор и 5 мин продувать раствор лишенным CO₂ воздухом. Включить магнитную мешалку на умеренную скорость вращения перемешивающего стержня. Для контроля можно добавить в раствор 5 капель смешанного индикатора.

2. Не прекращая продувания, нажать кнопку «вкл.», затем кнопку «пуск». При этом должна загореться лампочка «процесс» и начаться подача титрующего раствора из бюретки. После загорания лампочки «конец» нажать кнопку «стоп», снять отсчет с бюретки и рассчитать поправочный коэффициент к нормальности соляной кислоты. Определение повторить.

3. Освободить стаканчик, промыть электроды дистиллатом, перенести в стаканчик калиброванной пипеткой 20 мл исследуемой пробы. Проследить, чтобы шарик измерительного электрода был полностью погружен в раствор. Заполнить бюретку и выполнить все операции, как при титровании раствора буры. После загорания лампочки «конец» снять отсчет с бюретки и рассчитать величину общей щелочности исследуемой пробы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Соли фосфорной, кремниевой, азотистой и азотной кислот относятся к числу физиологически важных соединений, в состав которых входят элементы, необходимые водорослям для построения органической клетки. Присутствие биогенных веществ в природных водах является определяющим фактором их биологической продуктивности.

В морских и материковых поверхностных водах в пересчете на индивидуальный элемент (P, N, Si) содержание фосфатов не превышает 100 мкг/л, нитритов — 10—20 мкг/л, содержание нитратов может достигать 600 мкг/л, а содержание моно- и дисиликатов меняется от 200 до 5000 мкг/л.

Фосфаты и нитраты являются «пороговыми» элементами, их отсутствие приводит к угнетению водорослей и снижению интенсивности процесса фотосинтеза.

Соединения фосфора поступают в воду в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов. Присутствие нитратных ионов связано главным образом с процессом нитрификации — окислением аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий. Нитриты образуются при бактериальном окислении аммиака в аэробных условиях и в процессе денитрификации. При отсутствии дефицита кислорода нитриты окисляются далее до нитратов. Таким образом, нитриты представляют собою промежуточный продукт превращения связанного азота, поэтому их концентрации невелики. Главным источником соединений кремния в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения кремнеосодержащих минералов.

Появление повышенных концентраций биогенных веществ возможно в результате загрязнения водоемов хозяйственно-бытовыми стоками или сточными водами предприятий, а также в результате вторичного загрязнения, создаваемого взмучиванием загрязненных донных отложений.

Принцип колориметрических определений

При количественном определении малых концентраций растворенных веществ пользуются их свойством образовывать отчетливо видимые окрашенные соединения. Степень окраски раствора зависит от концентрации вещества, усиливаясь с увеличением последней, и от толщины слоя окрашенного раствора.

Ионы фосфорной и кремниевой кислот в растворе при взаимодействии с молибденовокислым аммонием $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ образуют интенсивно окрашенные в желтый цвет гетерополиокислоты — комплексные соединения молибденовой и фосфорной или молибденовой и кремниевой кислот: $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ или $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Восстановители, действуя на комплексные гетерополиокислоты, восстанавливают Mo^{6+} и образуют продукты интенсивно синего цвета (молибденовая синь).

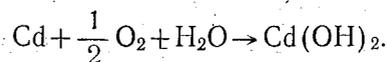
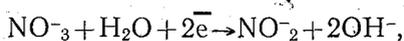
Для определения фосфора восстановителем используют аскорбиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и сурьмяновиннокислый калий $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора (метод Морфи-Райли). Окраска устойчива в течение длительного времени, практически не зависит от температуры и солености воды.

Для определения малых количеств кремния (менее 200 мкг/л) в качестве восстановителя применяют метолсульфит в присутствии щавелевой кислоты (метод Мулина-Райли). Окраска очень интенсивна, но для ее развития требуется 3 ч.

Определение высоких концентраций кремния (более 200 мкг/л) основано на калориметрировании желтого кремнемолибденового комплекса в ультрафиолетовой области спектра (метод ВНИРО).

Определение содержания нитритных ионов основано на их диазотировании сульфаниловой кислотой при последующем взаимодействии образовавшегося диазосоединения с α -нафтиламином, вызывающим появление красной азокраски (метод Грисса-Илосвая). Реакция очень чувствительна. Для развития окраски требуется 1 ч.

В настоящее время нитраты определяются способом восстановления нитратов до нитритов на омедненном кадмии (метод Грассхофа). Процесс характеризуется следующими реакциями:



После пропускания пробы воды через редуктор, заполненный омедненным кадмием, в ней с помощью реактива Грисса определяется сумма нитратов и нитритов. Если содержание нитритов определить заранее, то концентрацию нитратов можно получить по разности.

Чтобы по окраске исследуемого раствора можно было судить о количестве находящегося в нем вещества, необходимо сравнить его окраску с окраской эталонного (стандартного) раствора, приготовленного предварительно и содержащего известное количество данного вещества.

Сравнение окрасок стандартного и исследуемого растворов производится либо методом визуального колориметрирования (уравнивание окраски), либо фотоэлектроколориметрированием. Оба метода базируются на законе Бугера-Ламберта-Бера: оптическая плотность раствора (D), выраженная десятичным логарифмом отношения интенсивностей входящего в раствор и выходящего из него светового пучка, прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества C и толщине слоя раствора h :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Ch.$$

При визуальном колориметрировании добиваются одинаковой окрашенности обоих растворов, т. е. одинаковой оптической плотности, изменяя высоту столба одного из растворов при неизменной высоте другого. Следствием из закона Бугеля-Ламберта-Бера является соотношение $\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}$. Если концентрация одного раствора

(C_1) известна, то искомая концентрация (C_2) будет равна

$$C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2}.$$

Измерение высот столбов растворов при уравнивании окрасок проводят в колориметрических цилиндрах Генера. Это удлиненные цилиндры с плоским, хорошо отшлифованным дном и краником на высоте 2,5 см от дна. Каждый цилиндр градуирован от 0 до 100 мл. Два совершенно одинаковых цилиндра заполняют до деления 100 мл: один стандартным раствором, другой — исследуемым. Затем более интенсивно окрашенный раствор выпускают через краник в колбочку до тех пор, пока цвет жидкости в обоих цилиндрах при рассматривании сверху не сравняется. Цилиндры должны находиться рядом в специальном деревянном штативе, окрашенном изнутри черной матовой краской и имеющем внизу рефлектор, направляющий свет снизу вверх через жидкость в цилиндрах. Оба цилиндра вместе со штативом составляют колориметр Генера.

Фотокolorиметрия — химический анализ на основе измерения поглощения окрашенным раствором полихроматического излучения видимой части спектра. В гидрохимической практике наиболее распространен метод калибровочного графика, суть которого состоит в следующем. Измеряют оптические плотности стандартных растворов с известной концентрацией. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси ординат значения оптической плотности, а на оси абсцисс — соответствующие им значения концентрации. Затем измеряют оптическую плотность исследуемых растворов и по графику находят их концентрации. Все измерения ведутся при постоянной толщине слоя растворов, с использованием кювет определенной длины.

Стандартные и исследуемые растворы помещают в цилиндры Несслера — круглодонные цилиндры с притертыми пробками, имеющие метки на 25, 50 и 100 мл. Цилиндры Несслера хранятся в специальных штативах.

Фотокolorиметрия позволяет избавиться от субъективных ошибок аналитика, поскольку визуальное сравнение окрасок заменяется здесь объективным измерением силы фототока чувствительным гальванометром. Для измерения оптической плотности растворов в настоящее время применяются фотоэлектрокolorиметры ФЭК-56, ФЭК-56М, а также спектрофотометры типа СФ-4.

Оптическая схема и принцип действия фотоэлектрокolorиметров (рис. 1)

Световой пучок от источника света 1, пройдя через светофильтр 11, попадает на призму 10, которая делит его на два: левый и правый. Источник света помещен в фокусе линз 9, поэтому световые пучки, отразившись от зеркал 4 и пройдя через линзы, выхо-

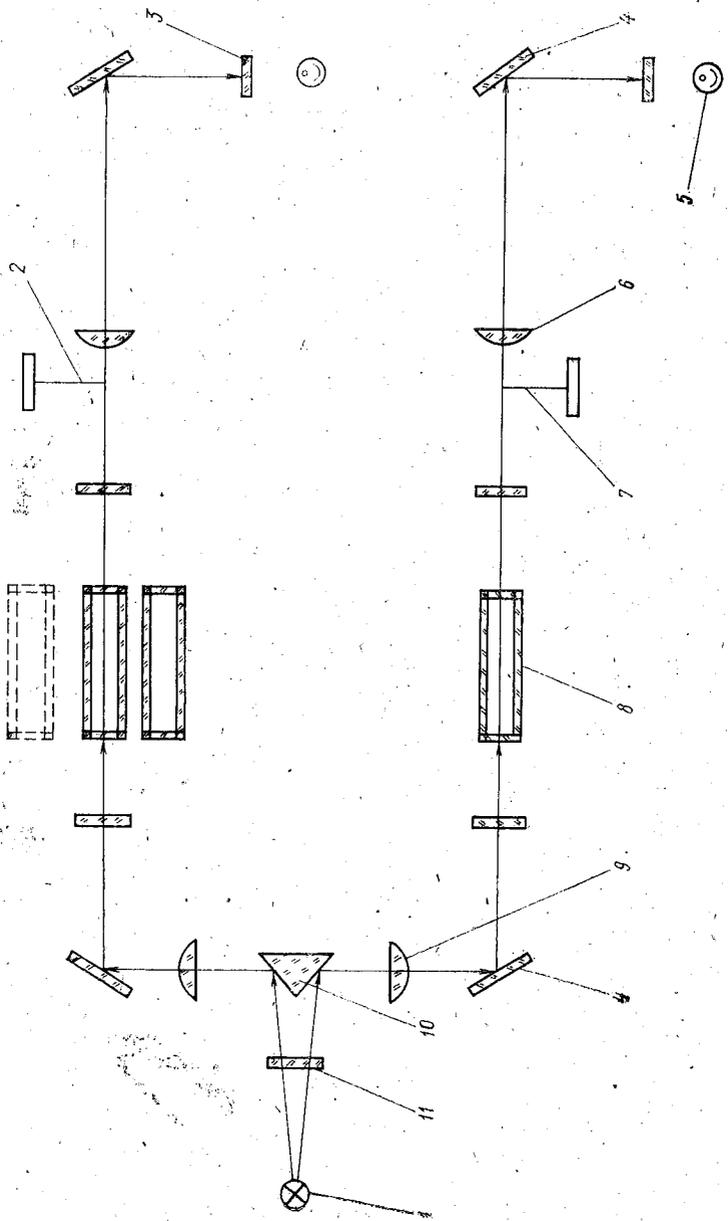


Рис. 1. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра

дят параллельными. Далее параллельные пучки идут через кюветы 8 и попадают на линзы 6, в фокусе которых помещены матовые стекла 3, а за ними сурьмяно-цезиевые фотоэлементы (Ф-4 или Ф-26) — 5. В правый световой пучок могут включаться последовательно одна или другая кюветы (с раствором и с растворителем). Раздвижная диафрагма 2 в правом пучке света при вращении связанного с нею барабана меняет свою площадь и тем самым меняет интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма 7 в левом пучке служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Правый световой пучок является измерительным, левый компенсационным.

Измерение оптической плотности раствора

К измерениям приступают после 20-минутного прогрева прибора. Прежде всего устанавливают «электрический нуль» прибора. Для этого с помощью наружной рукоятки на верхней панели перекрывают шторкой световые пучки и рукояткой, расположенной слева внизу (рядом с регулятором чувствительности), устанавливают стрелку микроамперметра на «0», после чего шторку открывают.

В левом световом пучке на все время измерений устанавливается кювета с растворителем. В правый пучок помещается кювета с исследуемым раствором. Индекс правого барабана устанавливают на «0» по шкале оптической плотности. Вращением левого барабана добиваются установки стрелки микроамперметра на «0». Затем поворотом рукоятки (рядом с правым барабаном) в правом пучке кювета с раствором заменяется кюветой с растворителем, при этом происходит смещение стрелки микроамперметра. Вращением правого измерительного барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана величину оптической плотности исследуемого раствора. Записав отсчет, из кюветы выливают раствор и заменяют следующим, предварительно ополоснув им кювету. Перед установкой кювет в кюветодержатели необходимо насухо обтереть кюветы снаружи мягкой тканью, пальцы не должны касаться рабочих поверхностей кювет.

Для выбора светофильтров необходимо пользоваться рекомендациями при описании соответствующих анализов. Светофильтры выбирают исходя из спектра поглощения определяемого вещества, так чтобы спектральная область максимума поглощения лучей окрашенным раствором совпадала с областью максимума пропускания светофильтра (табл. 15).

Необходимый светофильтр включается в световой пучок рукояткой, укрепленной на левой стороне прибора.

Таблица 15.

Максимумы пропускания светофильтров, применяемых в ФЭК-56 и ФЭК-56М

Номер светофильтра на рукоятке	Длина волны (нм), соответствующая максимуму пропускания
1	315 ± 5
2	364 ± 5
3	400 ± 5
4	440 ± 5
5	400 ± 10
6	540 ± 10
7	582 ± 10
8	600 ± 10
9	630 ± 10

Построение калибровочной кривой

Калибровку прибора проводят по стандартным растворам известной концентрации, охватывающей диапазон изменчивости концентраций в данном водоеме. Сначала готовят стандартный раствор, содержащий строго определенное количество исследуемого вещества. Затем с помощью бюретки или пипетки отбирают в цилиндры Несслера точно отмеренные объемы этого стандартного раствора, разбавляют до метки дистиллированной водой (для пресных вод) или морской, очищенной от измеряемого вещества водой (для морских вод), добавляют реактивы и после развития окраски измеряют оптическую плотность всех стандартов (от меньшей концентрации к большей) против «холостой» пробы в левой кювете. «Холостая» проба представляет собой воду, на которой готовились стандартные растворы и в которую добавлены те же реактивы. Определив оптическую плотность стандартов и записав результат, готовят новую серию таких же стандартов и выполняют повторное определение их оптической плотности. Калибровочный график строится по средним значениям двух параллельных определений оптической плотности стандартов.

Необходимо определить поправку на загрязненность реактивов. Для этого вода, на которой готовились стандарты, после добавления в нее реактивов и соответствующей выдержки колориметрируется против этой же воды без реактивов. Поправку находят по калибровочному графику.

Определение концентрации веществ в пробе выполняют аналогично, колориметрированием данной пробы после развития в ней окраски против той же воды без реактивов. По оптической плотности концентрацию снимают с калибровочного графика. В результат вводят поправку на загрязненность реактивов.

Выбор длины кювет зависит от интенсивности окраски и чувствительности метода. В гидрохимической практике преимущественно используются кюветы с расстоянием между рабочими гранями 50 мм. При выполнении анализа кювету заполняют раствором до метки.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ (МЕТОД МОРФИ — РАЙЛИ)

Чувствительность метода 2,5 мкг/л, средняя относительная ошибка $\pm 1,1\%$.

Необходимые реактивы и растворы

Очищенная на ионообменных колонках, заполненных смолами КУ-2 и АВ-17, дистиллированная вода или морская вода с очень малым содержанием фосфатов.

Аммоний молибденово-кислый. Растворяют 15 г х.ч. реактива в 500 мл очищенной дистиллированной воды. Хранить в темной склянке.

Серная кислота. Прибавляют 140 мл 36 н H_2SO_4 (плотность 1,84 х.ч.) к 900 мл очищенной дистиллированной воды.

Калий сурьмяновиннокислый. Растворяют 0,34 г х.ч. реактива в 250 мл очищенной дистиллированной воды.

Аскорбиновая кислота. Растворяют 13,5 г х.ч. или ч.д.а. реактива в 250 мл очищенной воды. Хранить в темной склянке в темноте.

Смешанный реактив. Перед началом определений сливают в один сосуд 100 мл раствора молибдата, 250 мл раствора серной кислоты и 50 мл раствора калия сурьмяновиннокислого, тщательно перемешивают.

Основной стандартный раствор дигидрофосфата калия (KH_2PO_4). 0,584 г х.ч. реактива переносят без потерь в мерную колбу на 1 л, растворяют в очищенной воде, доводят объем до метки и консервируют 2 мл хлороформа. 1 мл этого раствора содержит 0,125 мг элементарного фосфора.

Рабочий стандартный раствор KH_2PO_4 . 1 мл основного стандарта разводят очищенной водой в мерной колбе на 100 мл. Рабочий раствор готовят ежедневно перед анализом. 1 мл содержит 1,25 мкг элементарного фосфора.

Построение калибровочного графика и анализ проб

В цилиндры Нesslerа № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 отмерить микропипеткой 0,2; 0,4; 1,0; 1,4; 2,0; 3,0; 4,0 мл рабочего стандартного раствора, разбавить очищенной или морской водой до 50 мл. Это будет соответствовать концентрациям 5, 10, 25, 35, 50, 75, 100 мкг/л (проверить расчет). В цилиндр № 8 налить 50 мл воды, на которой готовились стандарты, в цилиндр № 9 — 50 мл исследуемой пробы. Затем во все цилиндры добавить по 4 мл смешанного реактива и по 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Все растворы перемешать двукратным переворачиванием цилиндров и через 10 мин колориметрировать на ФЭКе при светофильтре, пропускающем свет в красной области (до 880 нм), в кюветах длиной 100 мм или 50 мм.

Стандартные растворы колориметрировать против очищенной или морской воды с реактивами. При этом нивелируется поправка на загрязненность реактивов. По результатам измерения оптической плотности стандартов построить калибровочный график.

Для определения поправки на загрязненность реактивов отколориметрировать воду, на которой готовились стандарты, против воды без реактивов. По оптической плотности снять с калибровочного графика поправку.

Исследуемую пробу с окраской отколориметрировать против нее же без реактивов. По оптической плотности снять с графика концентрацию и вычесть из нее поправку на загрязненность реактивов.

Параллельно провести определение фосфатов в исследуемой пробе на колориметре Генера, выбрав из шкалы стандартов раствор, наиболее близкий по окраске к исследуемой пробе. Сравнить результаты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ (МЕТОД ВНИРО)

Данным методом рекомендуется определять содержание кремния при его концентрациях более 200—300 мкг/л. Относительная ошибка метода около $\pm 2,5\%$.

Необходимые реактивы и растворы

Бескремниевая вода. Готовится пропусканием дистиллированной воды через две колонки, наполненные смолами КУ-2 и АВ-17. Морская вода с малым содержанием кремния готовится пропусканием ее через адсорбер с окисью алюминия.

Серная кислота: Прибавляют 250 мл х. ч. H_2SO_4 (плотность 1,84) к 250 мл бескремниевой воды.

Аммоний молибденовокислый. Растворяют 50 г х. ч. реактива в 450 мл бескремниевой воды. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Основной стандартный раствор готовится сплавлением 1,0696 г тонкоизмельченного горного хрусталя с 6 г безводной х. ч. соды. Полученный сплав растворяют в бескремниевой воде, доводя объем раствора до 1 л. Основной стандарт содержит 500 мг кремния в литре.

Рабочий стандартный раствор готовится разбавлением 10 мл основного стандарта бескремниевой водой в мерной колбе на 100 мл. Содержит 50 мг кремния в литре. Все стандартные растворы хранятся в полиэтиленовой посуде.

Построение калибровочного графика и анализ проб

В цилиндры Нesslerа № 1, 2, 3, 4, 5, 6 отмерить микропипеткой 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл рабочего стандартного раствора, разбавить очищенной или морской водой до 50 мл. Это соответствует концентрациям элементарного кремния 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 мкг/л (проверить расчет). В цилиндр № 7 налить 50 мл воды, на которой готовились стандарты, а в цилиндр № 8 — 50 мл исследуемой пробы. Затем во все цилиндры добавить по 2 капли серной кислоты и по 1 мл раствора молибдата. Все растворы перемешать и через 15 мин колориметрировать на ФЭКе при светофильтре № 2 в кюветах длиной 10 мм.

Стандартные растворы колориметрировать против очищенной или морской воды с реактивами (цилиндр № 7). По результатам измерения оптической плотности стандартов построить калибровочный график.

Для определения поправки на загрязненность реактивов отколориметрировать воду, на которой готовились стандарты против этой же воды без реактивов. По оптической плотности снять с калибровочного графика поправку.

Исследуемую пробу с окраской отколориметрировать против нее же без реактивов. По оптической плотности снять с графика концентрацию и вычесть из нее поправку на загрязненность реактивов.

Параллельно провести определение кремния в исследуемой пробе на колориметре Генера, выбрав из шкалы стандартов раствор, наиболее близкий по окраске к исследуемой пробе. Сравнить результаты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ (МЕТОД ГРИССА — ИЛОСВАЯ)

Чувствительность метода 0,5 мкг/л, средняя квадратическая ошибка 1,5%.

Необходимые реактивы и растворы

12%-ный раствор уксусной кислоты готовят разведением 25 мл ледяной уксусной кислоты дистиллированной водой до 200 мл.

Раствор сульфаниловой кислоты готовят растворением 1 г х. ч. сульфаниловой кислоты в 300 мл 12%-ной уксусной кислоты.

Раствор α -нафтиламина готовят растворением 0,2 г чистого α -нафтиламина в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты с последующим смешиванием с 300 мл 12%-ной уксусной кислоты.

Реактив Грисса — Илосвая готовят непосредственно перед употреблением, смешивая в равных объемах растворы сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина, которые до этого хранятся в отдельных склянках в темноте.

Основной стандартный раствор нитрита натрия. 0,4927 г дважды перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы при 110°C х. ч. NaNO_2 переносят без потерь в литровую мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки. Консервируют 2 мл хлороформа. 1 мл основного стандарта содержит 0,1 мг нитритного азота.

Рабочий стандартный раствор нитрита натрия готовят разбавлением в 100 раз основного стандартного раствора в день проведения анализа. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг нитритного азота.

Построение калибровочного графика и анализ проб

В цилиндры Несслера № 1, 2, 3, 4, 5 отмерить микропипеткой 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 мл рабочего стандарта, разбавить дистиллированной или безнитритной морской водой до 100 мл. Это будет соответствовать концентрациям нитритного азота 5,0; 10,0; 25,0; 50; 75 мкг/л. В цилиндр № 6 налить 100 мл воды, на которой готовились стандарты, в цилиндр № 7 — 100 мл исследуемой пробы. В каждый цилиндр добавить 5 мл реактива Грисса — Илосвая, перемешать и через 1 ч колориметрировать на ФЭКе при светофильтре № 6 (длина волны 540 мм) в кюветах длиной 50 мм.

Порядок колориметрирования стандартных растворов, построения калибровочного графика, определения поправки на загрязненность реактивов, определения концентрации нитритного азота в исследуемой пробе тот же, что и при определениях фосфатов и кремния.

Параллельно провести определение нитритов в исследуемой пробе на колориметре Генера, выбрав из шкалы стандартов раствор, наиболее близкий по окраске к исследуемой пробе. Сравнить результаты.

Запись результатов определения

Дата	№ п/п	Построение калибровочного графика			Определе	
		№ цилиндра	концентрация в стандартных растворах (от меньшего к большему)	оптическая плотность стандартных растворов	№ пробы	№ цилиндра

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород, сульфиды и другие восстановленные формы серы не являются типичными компонентами состава морских вод. Они накапливаются в растворе только в специфических условиях. Основными процессами, обуславливающими появление сероводорода в море, следует считать биохимическое восстановление растворенных сульфатов (десульфатация при отсутствии кислорода) и анаэробный распад богатых серой белковых органических остатков отмерших организмов. Классическим примером морского бассейна, зараженного сероводородом, является Черное море. Случаи временного возникновения анаэробных условий и накопления сероводорода наблюдаются в Балтийском, Азовском и Аравийском морях, в Норвежских фиордах, в губах сибирских рек, а также в некоторых заливах других морей. В других случаях накопление сероводорода в море служит показателем загрязненности вод и возможности возникновения заморов морской фауны, поэтому наблюдения за его появлением совершенно необходимы при изучении гидрохимического режима моря.

Качественное обнаружение сероводорода

Присутствие сероводорода можно обнаружить по запаху пробы (запах тухлых яиц). Более объективным качественным показателем служит изменение окраски свинцовой индикаторной бумажки (фильтровальная бумага, пропитанная раствором уксуснокислого

Таблица 16

биоогенных веществ в исследуемой пробе

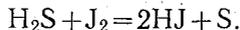
Измерение на ФЭКе		На колориметре Генера				Примечание
оптическая плотность пробы	концентрация в пробе (по калибровочному графику)	<i>C</i> в стандарте	<i>h</i> стандарта	<i>h</i> пробы	<i>C</i> в пробе	

свинца). При опускании в воду, содержащую сероводород, свинцовая бумага темнеет, принимая желтую (малое содержание), бурю (среднее содержание) или темно-коричневую (высокое содержание) окраску.

Принцип метода количественного определения сероводорода

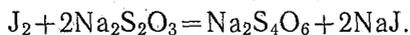
Применяемым методом находят сумму восстановленных форм серы (H_2S , HS^- , S^{2-} и др.), выражаемых в эквиваленте сероводорода.

В основе количественного метода лежит реакция окисления сероводорода свободным иодом:



Чтобы избежать дальнейшего окисления серы до сульфатного иона в морской воде, имеющей слабощелочную реакцию, определение ведут в кислой среде. В подкисленной пробе все сульфиды переходят в форму слабодиссоциирующей сероводородной кислоты H_2S .

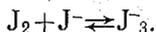
Для определения сероводорода к точно отмеренному раствору иода, взятого в избытке по отношению к ожидаемому содержанию сероводорода, прибавляют определенный объем морской воды. Количество иода, израсходованного на окисление H_2S , можно легко определить по разности путем обратного титрования остатка иода тиосульфатом:



Разница между количеством тиосульфата, соответствующим всему количеству взятого для анализа иода, и количеством тио-

сульфата, затраченного на титрование остатка иода в пробе, будет эквивалентна содержанию сероводорода в исследуемой пробе.

Во избежание погрешностей, возникающих при потерях свободного иода за счет его летучести, в раствор добавляют избыток иодида. При этом образуется триодид-ион и летучесть снижается:



В кислой среде может происходить окисление иодидов кислородом воздуха. Чтобы обойти этот источник ошибок, следует подкислять раствор иода с иодистым калием непосредственно перед самым определением сероводорода и держать раствор в атмосфере углекислого газа.

Необходимые растворы, реактивы и посуда

При определении сероводорода используют растворы и реактивы, приготовленные для определения кислорода:

— точные растворы иодноватокислого калия или бихромата калия (0,02 н);

— рабочий раствор тиосульфата натрия;

— растворы соляной (2:1) или серной (1:4) кислот;

— раствор иодистого калия (10%-ный);

— раствор крахмала (0,5%-ный).

Необходимы также специальные растворы для определения H_2S . 0,02 н раствор иода в иодистом калии. Растворяют 40 г х. ч. KI в 50 мл бидистиллированной воды, добавляют 2,54 г х. ч. кристаллического иода и после растворения кристаллов объем раствора доводят до 1 л бидистиллатом. Хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой.

Раствор соляной кислоты (1:1).

Навески бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) по 0,2 г отвечивают на технических весах и хранят в небольших конвертиках из кальки.

Титровальная установка и оборудование, предназначенные для определения растворенного кислорода.

Пипетки. Калиброванная пипетка (15 или 20 мл) для определения поправочного коэффициента к нормальности раствора тиосульфата. Калиброванные пипетки (по 1 шт.) емкостью 1 мл, 5 мл, 10 мл — для отмеривания раствора иода, 1 и 2 мл — для кислоты.

Мерные колбы емкостью 250 мл с пришлифованными пробками для отбора проб воды.

Коническая колба емкостью 0,5 л для титрования.

Ход выполнения анализа

1. Определение поправочного коэффициента к нормальности раствора тиосульфата натрия выполняется так же, как и при определении растворенного кислорода.

2. Соотношения между растворами иода и тиосульфата определяют следующими операциями. В чистую мерную колбу (250 мл) добавить 2 мл соляной кислоты (1:1) и выпатать 0,2 г бикарбоната натрия. При растворении навески и разложении бикарбоната колба наполняется углекислым газом. Затем добавить калиброванной пипеткой 10 мл 0,02 н раствора иода с иодистым калием и заполнить колбу до метки бессероводородной морской (или дистиллированной) водой. Заполнение вести из бутылки через резиновый шланг со стеклянной трубкой на конце. Зажав резиновый шланг пальцами, опустить трубку почти до дна, ослабить зажим шланга и, покачивая колбу, заполнять ее водой, при этом трубку постепенно вынимать. По мере заполнения колбы шланг зажимать. Осторожно довести объем до метки. После заполнения колбы закрыть ее пробкой, содержимое перемешать переворачиванием, перелить в коническую колбу и титровать иод тиосульфатом, как при определении кислорода. Титруемая жидкость опалесцирует, так как после окисления сероводорода иодом выделяется тонкодисперсная сера, поэтому во избежание перетитрования крахмал следует добавлять при отчетливом желтом цвете раствора. В конце титрования мерную колбу ополоснуть титруемым раствором, снова слить раствор в титровальную колбу и осторожно дотитровать до обесцвечивания. Снять отсчет с бюретки (m) и записать в журнал.

Всю операцию по определению соотношения повторить. Разность между параллельными отсчетами по бюретке не должна превышать 0,1 мл.

3. Фиксация растворенного H_2S в пробе морской воды производится операциями, аналогичными п. 2. После заполнения мерной колбы углекислым газом и внесения туда 10 мл раствора иода с иодистым калием (той же калиброванной пипеткой на 10 мл), надеть на краник батометра резиновый шланг со стеклянной трубкой на конце, открыть краник, пропустить из батометра некоторое количество воды, зажать шланг пальцами, опустить трубку в колбу и, вынимая трубку по мере наполнения колбы и регулируя скорость вытекания воды зажимом пальцев, осторожно заполнить колбу до метки. Закрывать колбу пробкой и содержимое перемешать переворачиванием.

4. Определение сероводорода в пробе морской воды производится сразу после фиксации. Пробу перелить из мерной колбы в коническую и титровать раствором тиосульфата, как при опреде-

лении соотношения растворов иода и тиосульфата. Отсчет по бюретке записать в журнал (n).

5. Вычисление результатов выполняется по формуле

$$\text{H}_2\text{S (мл/л)} = \frac{17(m-n)NK \cdot 1000}{(V-\alpha) \cdot 1,5393}$$

где 17 — округленная эквивалентная масса сероводорода; m — число мл раствора тиосульфата, затраченного на титрование иода при определении соотношения растворов иода и тиосульфата; n — число мл раствора тиосульфата, затраченного на титрование пробы; N — нормальность раствора тиосульфата (0,02); V — объем колбы; α — объем прибавленных в колбу реактивов (иод, соляная кислота); 1,5393 — масса 1 мл H_2S при 0°C и 760 мм рт. ст. K — поправочный коэффициент к нормальности тиосульфата. Вычисления ведут с точностью до 0,01 мл.

С учетом постоянных величин формула упрощается:

$$\text{H}_2\text{S (мл/л)} = \frac{221(m-n)K}{V-\alpha}$$

Таблица 17

Запись результатов определения H_2S

№ пробы	Объем колбы V , мл	$V-\alpha$	Отсчет по бюретке, n	Поправка на бюретку, Δ	Исправленный отсчет, n	$m-n$	H_2S , мл/л

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО РАСТВОРЕННОГО ЖЕЛЕЗА

Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород. Значительные количества железа поступают в водоемы со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лако-красочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Принцип метода

Метод основан на предварительном разрушении органических и минеральных комплексов железа до ионного состояния при кипячении в сильноокислой среде и восстановлении всех форм железа до Fe^{2+} гидроксиламином. Образующееся двухвалентное железо в исходной пробе определяют фотометрически с 2,2-дипиридилем.

Мешающее влияние сильных окислителей, цианидов, нитритов, полифосфатов, цинка, кобальта и меди устраняется кипячением в кислой среде и добавлением избытка гидроксиламина. Метод пригоден для анализа вод с содержанием железа от 0,02 до 4 мг/л.

Аппаратура и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.	
Цилиндры Несслера на 100 мл	10 шт.
Колбы конические на 100 мл	10 шт.
Пипетки: на 1 мл (одна с грушей)	3 шт.
на 5 и 10 мл (градуированные)	по 1 шт.

Реактивы и растворы

Раствор 2,2 — дипиридила $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$. 0,234 г х. ч. реактива растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл и доводят объем до метки. Хранят в темной склянке на холоде.

Аммиак концентрированный NH_4OH .

Соляная кислота концентрированная, х. ч.

Основной стандартный раствор двухвалентного железа готовят растворением 0,8634 г железо-аммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (сиреневые) в дистиллированной воде в течение суток, добавляют 2 мл концентрированной HCl и доводят объем в мерной колбе до 1 л дистиллированной водой. Раствор содержит 100 мг $\text{Fe}/\text{л}$.

Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением 10 мл основного стандарта дистиллатом в мерной колбе на 100 мл, он содержит 10 мг $\text{Fe}/\text{л}$. Раствор следует готовить непосредственно перед употреблением.

Раствор гидроксиламина солянокислого $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, ч. д. а., 10% -ный.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В цилиндры Несслера № 1, 2, 3, 4, 5, 6 перенести 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мл рабочего стандартного раствора, добавить по 0,5 мл концентрированной HCl (пипеткой с грушей под тягой)

и довести объем дистиллатом до 50 мл. Концентрации этих растворов соответственно равны 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг Fe/л. В седьмой цилиндр внести 0,5 мл концентрированной HCl и разбавить до 50 мл дистиллатом (холостой опыт). В остальные цилиндры залить по 50 мл исследуемой пробы воды, также подкислив их 1 мл соляной кислоты.

2. Все растворы из цилиндров Несслера перенести в пронумерованные конические колбы, поставить на электроплитки и кипятить (на асбестовых сетках) до перехода всех соединений железа в ионное состояние, пока объем раствора не станет равным примерно 40 мл, в течение 10—15 мин. Затем растворы охладить до комнатной температуры сначала на воздухе, потом водопроводной водой.

3. Перенести растворы и пробы в те же цилиндры Несслера, довести объем дистиллатом до 50 мл, добавить в цилиндры по 1 мл раствора гидроксилamina, по 1 мл раствора 2,2-дипиридила и по каплям концентрированного аммиака до $pH=3$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге). После каждой добавки растворы в цилиндрах перемешивать переворачиванием.

4. Измерить оптические плотности стандартных растворов на ФЭК-56М в кюветах с толщиной слоя 3 см при длине волны 510 нм (зеленый светофильтр) против дистиллированной воды с реактивами (холостая проба). Построить калибровочный график.

5. Измерить оптическую плотность исследуемой пробы против дистиллированной воды. По калибровочному графику найти концентрацию суммарного растворенного железа в пробе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Оксиароматические соединения, и в частности фенолы, по своей токсичности относятся к числу наиболее опасных химических загрязнителей водоемов. Малые концентрации фенолов в природных водах (например, ПДК карболовой кислоты 1 мкг/л) создают значительные трудности при химическом анализе. Прямое определение микроколичеств фенолов невозможно, поэтому используются различные приемы концентрирования, наиболее удобным из которых является экстракция. Определение содержания фенолов в экстракте выполняется спектрофотометрическим методом с фотоколориметрическим окончанием.

Принцип метода

Метод основан на экстракции фенолов из воды органическим растворителем (бутилацетатом), реэкстракции их раствором щелочи и фотоколориметрическом определении продуктов конденсации определяемых веществ с 4-аминоантипирином. Метод позволяет определить сумму одноатомных фенолов, за исключением парапроизводных. Чувствительность определения 3 мкг/л при абсолютной средней квадратичной ошибке 0,6 мкг.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

Мерные цилиндры с шлифованными пробками на 25 мл	5 шт.
Колбы мерные на 0,5 л	5 шт.
Воронки делительные на 1 л	5 шт.
Воронки делительные на 100 мл	5 шт.
Пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл	по 2 шт.

Реактивы и растворы

Висмут треххлористый BiCl_3 . 70 мг ч. д. а. реактива растворяют в мерной колбе на 100 мл в концентрированной соляной кислоте.

1,6 н раствор NaOH . Растворяют 64 г гидроксида натрия в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

н-Бутиловый или изобутиловый эфир уксусной кислоты (н-бутил — или изобутилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$, х. ч.

Срляная кислота HCl , концентрированная.

4-аминоантипирин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}$. Растворяют 2 г реактива в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл, хранят в холодильнике не дольше 7 дней.

Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Растворяют 20 г ч. д. а. реактива в 80 мл дистиллированной воды и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака с контролем по лакмусовой бумаге.

Буферный раствор с $\text{pH}=10,0$. Растворяют 12,5 г хлорида аммония в 100 мл 25%-ного раствора аммиака.

Аммиак NH_4OH . х. ч., 25%-ный водный раствор.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ч. д. а.

Основной стандартный раствор фенола. Навеску 1,0000 г свежеперегнанного фенола растворяют в дистиллате в мерной колбе на 1 л. Раствор имеет концентрацию 1 г/л.

Рабочий стандартный раствор фенола. 10 мл основного раствора фенола переносят в мерную колбу на 1 л и доводят объем раствора дистиллатом до метки, хранят в холодильнике. Концентрация раствора 10 мг/л.

Построение калибровочного графика и анализ проб морской воды

1. В пять мерных колб объемом 0,5 л перенести соответственно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 мл рабочего стандартного раствора фенола и долить дистиллированной воды до метки (получаются концентрации 10,0; 20,0; 40,0 и 60,0 мкг/л). Шестую колбу заполнить до метки чистой дистиллированной водой, а седьмую — исследуемой морской водой.

2. Содержимое каждой колбы перенести в делительную воронку емкостью 1 л, добавить 2 мл солянокислого раствора BiCl_3 и перемешать. Величина pH раствора после подкисления должна быть $2 \pm 0,2$ (проверить на pH-метре). Добавить в воронку 50 мл изобутилацетата (н-бутилацетата) и встряхивать смесь в течение 5 мин.

3. После отстаивания и разделения слоев нижний (водный) слой отбросить, органическую фазу перенести в делительную воронку емкостью 100 мл, добавить туда 15 мл 1,6 н раствора NaOH и встряхивать в течение 3 мин. После разделения слоев отобрать нижний водный слой в мерный цилиндр на 25 мл. Органическую фазу слить в специальную посуду.

4. Добавить в цилиндр 1,1—1,2 мл концентрированной HCl для частичной нейтрализации щелочи, затем добавить 1 мл буферного раствора. pH реэкстракта должна быть $10,0 \pm 0,2$ (проверить на pH-метре).

5. Прилить в цилиндр 1 мл раствора 4-аминоантипирин, перемешать и добавить 0,5 мл персульфата аммония. Довести объем дистиллатом до 20 мл, хорошо перемешать и через 5 мин измерить оптическую плотность раствора на ФЭКе при длине волны света 510 нм (на ФЭК-56М светофильтр № 5) в кювете длиной 30 мм против кюветы с «холостой» пробой, представляющей собой реэкстракт из чистой дистиллированной воды. Измерить оптические плотности реэкстрактов из всех растворов стандартной шкалы и пробы морской воды.

6. Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации фенола в водном растворе. По калибровочному графику и оптической плотности реэкстракта из морской воды определить содержание фенолов в исследуемой пробе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕТЕРГЕНТОВ

Детергенты (синтетические поверхностно-активные вещества) попадают в водоемы с промышленными и бытовыми сточными водами. Медленно подвергаются бактериальному разложению, обладают токсическими свойствами. Их присутствие ухудшает кислородный режим и органолептические качества водоема.

Предлагаемый метод позволяет определять суммарное содержание анионоактивных детергентов (алкилсульфатов и алкиларилсульфатов), которые составляют более 50% от всех выпускаемых промышленностью СПАВ.

Принцип метода

Метод основан на способности детергентов образовывать с метиленовой синей комплексные соединения синего цвета, растворимые в хлороформе. Метиленовая синяя в хлороформе не растворяется, поэтому ее избыток, не прореагировавший с детергентами, остается в водном слое. Экстрагирование хлороформом ведут в щелочной среде ($\text{pH}=10$). Экстракт промывают кислым раствором метиленовой синей, чтобы устранить мешающее влияние хлоридов, нитратов, роданидов и белков, которые также образуют с метиленовой синей соединения, экстрагируемые хлороформом. Мешающее действие сульфидов устраняется добавлением к пробе перекиси водорода.

Метод позволяет определять детергенты, начиная с концентрации 25 мкг/л со средней квадратичной ошибкой 2,5%.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

pH-метр.

Колбы мерные или цилиндры Несслера на 100 мл	5 шт.
Цилиндры мерные с притертой пробкой на 25 мл	5 шт.
Воронки конические диаметром 4—6 см	3 шт.
Воронки делительные на 250 мл	10 шт.
Пипетки градуированные на 1,5 и 10 мл	по 1 шт.

Реактивы и растворы

Очищенная вода, полученная пропусканием дистиллированной воды через ионообменные колонки, загруженные смолами АВ-17, КУ-2 и ЭДЭ-10П.

Фосфатный буферный раствор ($\text{pH}=10$). Растворяют 16,3308 г дважды перекристаллизованного KH_2PO_4 до объе-

ма 1200 мл в очищенной воде в 2-литровом мерном цилиндре. К этому раствору добавляют 630 мл раствора NaOH, содержащего 5,04 г щелочи. Величина pH контролируется pH-метром.

Нейтральный раствор метиленовой синей готовят растворением 0,35 г реактива в 1000 мл очищенной воды.

Кислый раствор метиленовой синей готовят растворением 0,35 г реактива в 500 мл очищенной воды, добавляют 6,5 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84) и доводят объем раствора до 1000 мл.

Основной стандартный раствор моющего вещества готовят из алкилсульфата натрия (препарат типа «Новость») либо из лаурилсульфоната натрия. В зависимости от содержания активного вещества в препарате необходимая навеска рассчитывается так, чтобы в ней содержалось ровно 0,5 г активного вещества. Легким покачиванием колбы добиваются полного растворения препарата в 500 мл очищенной воды и доводят объем до 1 л (воду приливают осторожно по стенке колбы во избежание образования пены). 1 мл раствора содержит 500 мкг активного вещества.

Рабочий стандартный раствор детергента готовят разбавлением 1,0 мл стандартного раствора до 500 мл очищенной водой непосредственно перед употреблением. 1 мл раствора содержит 1,0 мкг активного вещества.

Перекись водорода H_2O_2 , 20%-ная.

Серная кислота 0,1 н.

Раствор едкого натра 0,1 н.

Хлороформ, х. ч. или свежеперегнанный.

Построение калибровочного графика и анализ проб морской воды

1. В цилиндры Несслера № 1, 2, 3, 4 внести последовательно 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 мл рабочего стандартного раствора препарата и довести их объемы до 100 мл очищенной водой. Полученные стандартные растворы будут иметь концентрации соответственно 20, 50, 100, 250, 200 мкг/л. Перемешивать осторожно во избежание образования пены.

В шестой цилиндр налить 100 мл очищенной воды («холостой» опыт), в седьмой добавить реактивы — 10 мл буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей и 8 мл хлороформа (опыт на окрашивание реактивов), в остальные цилиндры заливать пробы морской воды (по 100 мл), причем к морской воде добавить по 2 мл 20%-ной H_2O_2 .

2. Для экстрагирования детергентов из каждого раствора требуются две делительные воронки на 250 мл.

Растворы последовательно перенести в делительную воронку, добавить туда 10 мл буферного раствора, 5 мл нейтрального раст-

вора метиленовой синей, проверить рН раствора на рН-метре и, если необходимо, довести рН до 10, прибавляя каплями 0,1 н. H_2SO_4 или 0,1 н. $NaOH$. Затем прилить 8 мл хлороформа.

Разумеется, к смеси реактивов из седьмого цилиндра Несслера ничего добавлять не требуется.

Во вторую делительную воронку внести 100 мл очищенной воды и 5 мл кислого раствора метиленовой синей.

3. Смесь в первой воронке осторожно встряхивать в течение двух минут, дать отстояться и осторожно слить нижний хлороформный слой во вторую делительную воронку. Встряхивать вторую воронку в течение одной минуты, дать отстояться, затем слить хлороформный экстракт в мерный цилиндр на 25 мл через воронку, в которую вложен слой медицинской ваты, смоченной хлороформом.

4. Повторить операции экстрагирования, как описано в п. 3, с 5 мл и 4 мл хлороформа, каждый раз сливая хлороформный экстракт в тот же цилиндр. Довести объем экстрактов хлороформом до 17 мл.

5. Измерить оптическую плотность экстрактов стандартных растворов на ФЭК-56 при светофильтре № 9 в кювете длиной 30 мл против экстракта «холостой» пробы. Построить калибровочный график.

6. Измерить оптическую плотность экстракта из чистых реактивов (седьмой цилиндр Несслера) против чистого хлороформа. Эта величина дает поправку на загрязненность реактивов и вычитается из оптической плотности экстракта морской воды.

7. Измерить оптическую плотность экстракта морской воды, вычесть из нее поправку на реактивы и по калибровочному графику найти суммарную концентрацию анионоактивных детергентов в морской воде.

8. Результат определений записывается с точностью до 1 мкг/л при концентрации менее 100 мкг/л, до 10 мкг/л при концентрации от 100 до 500 мкг/л, до 20 мкг/л при концентрации выше 500 мкг/л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 76

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КСАНТОГЕНАТОВ

Ксантогенаты — соли ксантогеновых кислот. Ксантогеновые кислоты представляют собой эфиры дитиоугольной кислоты и различных спиртов (этилового, пропилового, бутилового и др.). Ксантогенаты не являются естественной составной частью природных вод, они поступают в водоемы со сточными водами обогатительных фабрик и заводов, где они применяются в качестве коллекторов при флотации руд, а также со сточными водами пред-

приятый, производящих каучук, пестициды, различные изделия из вискозы (вискозный шелк, штапельное волокно, целлофан и т. д.).

Принцип метода

Метод основан на образовании окрашенных ксантогенатов никеля, извлекаемых толуолом. Оптическую плотность растворов ксантогенатов никеля измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 415 нм (синий светофильтр).

Мешающее влияние свинца, меди и цианидов при их заметном присутствии устраняют специальными приемами.

Метод предназначен для анализа вод с содержанием растворенных ксантогенатов от 0,05 до 1 мг/л.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

pH-метр.

Воронки делительные на 1 л или на 0,5 л 10 шт.

Колбы конические на 50 мл (для экстрактов) 10 шт.

Мерные цилиндры на 25 мл и 500 мл по 1 шт.

Пипетки на 50, 25, 10, 5,2 мл по 1 шт.

Реактивы и растворы

Раствор сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Растворяют 2,8 г х. ч. реактива в дистиллированной воде в колбе на 250 мл и доводят объем до метки.

Ацетатный буферный раствор, pH=5,2. Готовят смешиванием 42 мл раствора уксусной кислоты (6 мл ледяной уксусной кислоты разбавлены до 100 мл дистиллатом) и 158 мл раствора уксуснокислого натрия (34 г ацетата натрия в 250 мл водного раствора) и разбавлением до 1 л прокипяченной дистиллированной водой.

Толуол, х. ч. или ч. д. а.

Основной стандартный раствор бутилксантогената калия, 0,1000 х. ч. реактива растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл и доводят объем до метки, сохраняют при 2—4 °С. Концентрация раствора 1 г/л.

Рабочий стандартный раствор ксантогената готовится перед началом определения разбавлением 10 мл основного стандарта в 100 раз, в мерной колбе на 1 л. Концентрация 10 мг/л.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В мерные колбы на 0,5 л прилить 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 мл рабочего стандартного раствора и довести объем до 500 мл дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 мг/л. Растворы перенести в делительные воронки на 1 л.

В седьмую воронку перенести 500 мл дистиллированной воды («холостой» опыт), в остальные воронки поместить по 500 мл пробы исследуемой воды. Проба природной воды должна иметь рН в пределах 6—8 (проверить на рН-метре), в противном случае необходимо нейтрализовать ее добавлением разбавленной HCl или NaOH по каплям.

2. В каждую воронку прилить по 25 мл ацетатного буферного раствора, по 5 мл раствора сульфата никеля и дважды экстрагировать толуолом, добавляя порциями по 2 мл и встряхивая в течение 1 мин. Экстракты соединить вместе в конических колбочках и перед колориметрированием довести толуолом до объема 5 мл в мерном цилиндре на 10 или 25 мл.

3. Определить оптические плотности экстрактов стандартных растворов и пробы исследуемой воды на ФЭК-56М при длине волны 415 нм (синий светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см против экстракта дистиллированной воды («холостая» проба).

Построить калибровочный график и по нему найти концентрацию ксантогенатов в исследуемой пробе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Принцип метода

Метод основан на восстановлении всех форм железа до железа (II) гидроксиламином и последующей экстракцией энантовой кислотой комплексов железа (II) с 2,2-дипиридилем. Концентрация железа (II) в пробе определяется фотометрически. Метод пригоден для анализа морских вод с хлорностью не менее 15‰ при содержании железа (II) от 1 до 20 мкг/л.

Аппаратура и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

рН-метр, рН-121

Делительные воронки на 250 мл 5 шт.

на 500 мл 1 шт.

Мерные колбы на 250 мл	5 шт.
на 500 мл	1 шт.
Пипетки на 1 мл	2 шт.
на 5 мл (градуированная)	1 шт.

Реактивы и растворы

Раствор гидроксиламина солянокислого $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, ч. д. а. 10%.

Раствор 2,2-дипиридила, 0,25%, подкисленный HCl .

Аммиак концентрированный, NH_4OH .

Раствор хлористого натрия, NaCl , 0,5 м.

Энантовая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$.

Основной стандартный раствор железа (II) 0,1 мг/мл (кислый) готовится из соли Мора. Для этого навеску 0,7021 г растворяют в мерной колбе на 1 л в дистиллированной воде и добавляют 2 мл концентрированной HCl .

Рабочий стандартный раствор железа (II) 1 мкг/мл готовится разбавлением основного стандартного раствора в сто раз (готовится непосредственно перед употреблением).

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В мерные колбы на 250 мл №№ 1—4 перенести 0,5; 1,25; 2,5; 5,0 мл рабочего стандартного раствора железа (II) и довести объем до метки 0,5 М раствором NaCl . Колбу объемом 500 мл (холостой опыт) наполнить раствором 0,5 М NaCl . Концентрации полученных растворов соответственно равны: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мкг/л.

2. Во все колбы добавить 1 мл гидроксиламина и 1 мл 2,2-дипиридила. Растворы тщательно перемешать.

3. Раствором концентрированного аммиака довести рН-растворов до 6,0—7,0. Контроль рН проводить на рН-метре 121.

4. Перенести растворы в делительные воронки на 250 мл и 500 мл (холостой опыт) и добавить по 10 мл энантовой кислоты. В делительную воронку с холостым опытом добавить 20 мл энантовой кислоты.

5. Растворы в делительных воронках встряхивать интенсивно в течение 10 мин. После расслоения фаз, нижний водный слой слить в кристаллизатор, а верхнюю органическую фазу перенести в пробирки с притертыми пробками.

6. Измерить оптическую плотность экстрактов на ФЭК'е в кюветах с толщиной 20 мм против экстракта холостой пробы при фильтре № 5 (зеленый цвет). Построить калибровочный график.

7. Точно так же, как для стандартных растворов, получить экстракт энантовой кислоты для исследуемой пробы. Измерить оптическую плотность экстракта исследуемой пробы воды и по калибровочному графику найти концентрацию железа (II) в пробе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Нефть и продукты ее переработки представляют собой сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ (низко- и высокомолекулярные предельные, непредельные алифатические, нафтеновые, ароматические углеводороды, ненасыщенные гетероциклические соединения типа смол, асфальтенов и др.). Большие количества нефтепродуктов поступают в воду при перевозке нефти водным путем, со сточными водами промышленных предприятий. Некоторые количества углеводородов поступают в воду в результате прижизненных и посмертных выделений растительными и животными организмами.

Принцип метода

Метод основан на выделении нефтепродуктов из воды экстракцией их четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от соединений других классов в колонке, заполненной окисью алюминия, и количественном их определении по интенсивности поглощения С—Н связей, метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в инфракрасной области спектра. Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нефтепродуктов сохраняется в пределах от 0 до 1 мг/л.

Аппаратура и посуда

Спектрофотометр ИКС-22.

Делительные воронки на 1 л	5 шт.
Мерные колбы на 1 л	5 шт.
Колонка хроматографическая со стеклянным пористым фильтром	5 шт.
Колбы с притертыми пробками	10 шт.
Колбы мерные на 50 мл	5 шт.
Цилиндры мерные на 25 мл	5 шт.
Пипетки на 1 мл и 5 мл	2 шт.

Реактивы и растворы

Окись алюминия, Al_2O_3 , безводная, ч. д. а.
Четыреххлористый углерод CCl_4 , х. ч.
Сернокислый натрий Na_2SO_4 , безводный, х. ч.

Изооктан C_8H_{18} .

Гексадекан $C_{16}H_{34}$, х. ч.

Бензол C_6H_6 , х. ч.

Основной стандартный раствор смеси углеводородов гексадекан-изооктан-бензол готовят смешением 3,75 мл гексадекана, 3,75 мл изооктана и 2,50 мл бензола. После перемешивания смеси отбирают 1 мл ее и растворяют в CCl_4 в мерной колбе на 100 мл.

Рабочий раствор содержит 0,038 мг/л. Для его приготовления 0,5 мл основного раствора растворяют в CCl_4 в мерной колбе на 100 мл.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В мерные колбы на 50 мл прилить 0; 6,6; 13,1; 19,7; 25,0 мл рабочего стандартного раствора углеводородов и довести объем до метки CCl_4 . Концентрации этих растворов соответственно равны 0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,019 мг/мл.

2. Измерить интенсивность поглощения растворов в кюветах с толщиной слоя 50 мм в интервале длин волн 2700—3100 cm^{-1} против холостой пробы и получить спектрограмму. Рассчитать оптическую плотность по формуле:

$$E = \lg J_0/J,$$

где J_0 — интенсивность падающего излучения, J — интенсивность прошедшего через раствор излучения. Значения J_0 , J находят по спектрограмме (рис. 2), где длина отрезка ab соответствует величине J_0 , а длина отрезка cd — J .

3. Построить калибровочный график в координатах E — C (мг/пробе) (C — концентрация стандартных растворов в мг/мл, умноженная на объем элюата, 15 мл).

4. Пробу исследуемой воды объемом 1 л поместить в делительную воронку. Добавить в воронку 15 мл CCl_4 , которым предварительно ополоснуть стенки бутылки, где находилась проба воды.

5. Встряхивать пробу воды энергично в течение 3 мин и оставить отстаиваться в штативе. После отстаивания экстракт слить в коническую колбу с притертой пробкой. К экстракту добавить 5 г безводного сульфата натрия и сушить 20—30 мин.

6. Обезвоженный экстракт слить в другую сухую колбу с притертой пробкой, не допуская попадания туда Na_2SO_4 . Ополоснуть сульфат натрия двумя порциями (≈ 2 мл) CCl_4 и присоединить их к экстракту.

7. Заполнить хроматографическую колонку окисью алюминия. Для этого 6 г безводной Al_2O_3 помещают в колонку и при откры-

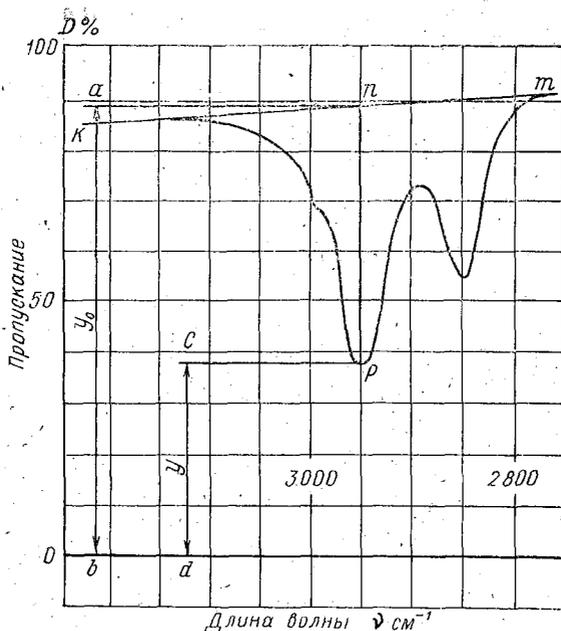


Рис. 2. Измерение интенсивности поглощения ИК-излучения раствором нефтепродуктов в четыреххлористом углероде:
 km — базисная линия, n — точка пересечения базисной линии и перпендикуляра pn , проходящего через точку максимума поглощения. (Остальные обозначения см. в тексте)

том кране приливают CCl_4 до тех пор, пока вся окись алюминия не будет смочена. Кран после этого закрывают.

8. Обезвоженный экстракт пропустить через колонку со скоростью 0,3 мл/сек. Необходимо следить, чтобы уровень CCl_4 не опускался ниже поверхностного слоя Al_2O_3 . Элюат собрать в мерный цилиндр, причем первые 4 мл элюата (пустой объем колонки) вновь пропустить через колонку. После этого довести объем элюата в мерном цилиндре до 15 мл CCl_4 .

9. Измерить интенсивность поглощения полученного элюата на ИКС-22 (так же как для стандартных растворов) против кюветы CCl_4 , предварительно пропущенным через колонку с окисью алюминия. Рассчитать оптическую плотность (E) и по калибровочному графику найти концентрацию нефтепродуктов в пробе по формуле

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

где C — концентрация нефтепродуктов, найденная по калибровочному графику в мг/пробе; V — объем пробы в мл.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ХЛОРА
В МОРСКОЙ ВОДЕ**

Принцип метода

В основе потенциометрического анализа лежит зависимость между концентрацией определяемого компонента в воде и электродвижущей силой (э. д. с.) электрохимической ячейки, куда определяемое вещество входит как один из компонентов равновесной системы. В идеальном случае такая система описывается уравнением Нернста

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

где E — значение электродвижущей силы гальванического элемента, E° — стандартное значение э. д. с., R — газовая постоянная, F — число Фарадея, T — абсолютная температура, n — заряд иона, C — молярная концентрация иона.

Для концентрированных растворов, каким является морская вода, справедливо другое уравнение

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где a активность определяемого иона. Активность ионов в растворе связана с концентрацией соотношением

$$a = \gamma C,$$

где γ — коэффициент активности, величина безразмерная. С учетом коэффициента активности уравнение Нернста для морской воды можно представить в виде

$$E = (E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma) + \frac{RT}{nF} \ln C.$$

Коэффициент активности отражает степень взаимодействия всех присутствующих в морской воде ионов друг с другом, его величина не постоянная и зависит от суммарного ионного состава воды, т. е. от солености. Фактически величина γ определяется так называемой ионной силой раствора (J), которая рассчитывается по уравнению

$$J = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

C_i , Z_i^2 — соответственно молярная концентрация и заряд i -го сорта ионов, а суммирование проводится по всем ионам, присутствующим в морской воде.

При потенциометрическом анализе морской воды ионную силу раствора поддерживают постоянной на уровне 2,0—2,5 (ионная сила морской воды при $C_l = 19\%$ равна $\approx 0,7$) путем добавления к пробе индифферентного электролита (типа $MgSO_4$), который не влияет на равновесие в электрохимической ячейке, но закрепляет значение коэффициента активности. Таким образом достигается требуемая зависимость между э. д. с. ячейки и концентрацией определяемого иона (по уравнению).

Электрохимическая ячейка состоит из раствора, куда входит определяемый ион, и двух электродов — индикаторного и стандартного. Индикаторный электрод может быть стеклянным, металлическим, мембранным. Главным свойством индикаторного электрода является строгая зависимость его потенциала от концентрации определяемого иона по уравнению Нернста. Электрод сравнения может быть каломельным или хлорсеребряным и характеризуется постоянным значением своего потенциала, не зависящим от состава исследуемого раствора. В электрохимической ячейке между индикаторным электродом и электродом сравнения возникает разность потенциалов, которая регистрируется в измерительной цепи, состоящей из высокоомных приборов типа рН-121 или И-115. Схема электрохимической ячейки:

индикат. электрод | исслед. раствор | электрод сравнения
 G_1 G_2

Линейная зависимость между э. д. с. электрохимической ячейки и $\lg C$ определяемого иона (по уравнению Нернста) сохраняется в пределах до 10^{-3} М до 1 М.

Аппаратура и посуда

Иономер И-115.

Набор индикаторных электродов, чувствительных к ионам натрия, калия, хлора.

Электроды сравнения, хлорсеребряные с насыщенным раствором КСl.

Электрическая мешалка.

Стеклянные и полиэтиленовые стаканы для морской воды на 150, 200 мл.

Солевые мостики, заполненные раствором NH_4NO_3 .

Реактивы и растворы

H_2O — вода, дистиллированную воду пропустить через комбинированный ионообменный опреснитель и хранить в хорошо промытой пластмассовой посуде со сливным краном.

$NaCl$, хлористый натрий, х. ч.

KCl , хлористый калий, х. ч.

NH_4NO_3 , азотнокислый аммоний, х. ч.

Растворы сернокислого магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 М и 0,2 М служат для закрепления ионной силы стандартных растворов. Для их приготовления навески соли $MgSO_4$ 246,5 г и 4,93 г растворяют в мерной колбе на 1 л в дистиллированной воде.

Определение концентрации ионов натрия

Необходимые растворы

Основной рабочий стандартный раствор хлористого натрия 0,5 М готовят растворением 29,22 г соли $NaCl$ в 1 М растворе $MgSO_4$ в мерной колбе на 1 л. Ионная сила раствора равна 2,5.

Рабочие стандартные растворы $NaCl$ 10^{-1} М, 10^{-2} М, $5 \cdot 10^{-3}$ М и 10^{-3} М готовят из основного рабочего стандартного раствора $NaCl$. Для этого 200 мл, 20 мл, 10 мл, 2 мл, соответственно, 0,5 М раствора $NaCl$ переносят в мерные колбы на 1 л и доводят до метки 1 М раствором сернокислого магния. Ионная сила этих растворов равна 4.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В стакан емкостью 100 мл налить 50 мл рабочего стандартного раствора $NaCl$, концентрация которого равна 10^{-3} М. Опустить в раствор индикаторный электрод на ион натрия и стандартный электрод, измерить э. д. с. с точностью ± 1 мв.

2. Аналогично п. 1 измерить э. д. с. ячейки в растворах $NaCl$ $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-2} М, 10^{-1} М и 1 М. Измерение э. д. с. в растворе проводить до тех пор, пока изменение э. д. с. не превысит 1 мв за 5 мин.

3. Построить калибровочный график в координатах $E - -\lg C$. Угловой коэффициент полученной линейной зависимости должен лежать в пределах 54—59 мв/ед. $\lg C$.

4. В чистый стакан налить исследуемую воду, поместить туда электроды и измерить э. д. с. По калибровочному графику найти логарифм концентрации ионов натрия и рассчитать значение концентрации.

Определение концентрации ионов калия

Необходимые растворы

Основной рабочий стандартный раствор хлористого калия 0,1 М готовят растворением 7,456 г соли KCl в 0,2 М растворе $MgSO_4$ в мерной колбе на 1 л. Ионная сила раствора равна 0,9.

Рабочие стандартные растворы KCl 10^{-2} М, 10^{-3} М, 10^{-4} М готовят из основного рабочего стандартного раствора KCl. Для этого 100 мл, 10 мл, 1 мл, соответственно, 0,1 М раствора KCl переносят в мерные колбы на 1 л и доводят до метки 0,2 М раствором $MgSO_4$. Ионная сила этих растворов равна 0,8.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В стакан емкостью 100 мл налить 50 мл рабочего стандартного раствора KCl, концентрация которого равна 10^{-4} М. Опустить в раствор индикаторный электрод на ион K^+ , солевой мостик, заполненный 1 М раствором NH_4NO_3 . Солевой мостик предотвращает попадание электролита KCl в исследуемый раствор из электрода сравнения. Измерить э. д. с.

2. Аналогично п. 1. измерить э. д. с. ячейки в растворах KCl 10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М. Измерение э. д. с. в растворе проводить до тех пор, пока изменение э. д. с. не превысит 1 мВ за 5 мин.

3. Построить калибровочный график в координатах $E - -\lg C$. Угловой коэффициент полученной линейной зависимости должен лежать в пределах 52—56 мВ/ед. $\lg C$.

4. В чистый стакан налить исследуемую воду, поместить туда электроды и измерить э. д. с. По калибровочному графику рассчитать значение концентрации ионов калия.

Определение концентрации ионов хлора

Необходимые растворы

Стандартные рабочие растворы NaCl те же, что используются при определении концентрации ионов натрия.

Построение калибровочного графика и ход определения

1. В стакан емкостью 100 мл налить 50 мл рабочего стандартного раствора NaCl, концентрация которого равна 10^{-3} М. Опустить в раствор индикаторный электрод на ион хлора и солевой мостик. Измерить э. д. с. с точностью ± 1 мВ.

2. Аналогично п. 1. измерить э. д. с. ячейки в растворах NaCl $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-2} М, 10^{-1} М. Измерение э. д. с. в растворах проводить до тех пор, пока изменение э. д. с. не превысит 1 мВ за 5 мин.

3. Построить калибровочный график в координатах $E - -\lg C$. Угловой коэффициент полученной линейной зависимости должен лежать в пределах 55—58 мВ/ед. $\lg C$.

4. В чистый стакан налить исследуемую воду, поместить туда электроды и измерить э. д. с. По калибровочному графику рассчитать значение концентрации ионов хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воскресенский И. П. Техника лабораторных работ. — Л., Химия, 1970.—920 с.
2. Методы гидрохимических исследований океана. — М., Наука, 1978.—271 с.
3. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям, под ред. Л. К. Блинова. — М., Гидрометеиздат, 1959.—255 с.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод, под ред. С. Г. Орадовского. — Л., Гидрометеиздат, 1977.—208 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши, под ред. А. Д. Семенова. — Л., Гидрометеиздат, 1977.—541 с.
6. Ш и ш к и н а Л. А. Гидрохимия. — Л., Гидрометеиздат, 1974.—287 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Общая техника лабораторных работ. Взвешивание	3
Калибровка измерительной посуды	3
Лабораторная работа № 1. Перекристаллизация реактивов	9
Лабораторная работа № 2. Определение хлорности сильно опресненной морской воды	12
Лабораторная работа № 3. Определение хлорности и солености морской воды аргентометрическим методом	15
Лабораторная работа № 4. Определение солености морской воды электрометрическим методом	18
Лабораторная работа № 5. Определение растворенного кислорода	19
Лабораторная работа № 6. Определение перманганатной окисляемости морской воды (в нейтральной среде)	23
Лабораторная работа № 7. Определение водородного показателя (рН) морской воды	25
Лабораторная работа № 8. Определение общей щелочности морской воды	31
Определение биогенных веществ в морской воде	35
Лабораторная работа № 9. Определение фосфатов (метод Морфи — Райли)	42
Лабораторная работа № 10. Определение кремния (метод ВНИРО)	43
Лабораторная работа № 11. Определение нитритов (метод Грисса — Илосвая)	45
Лабораторная работа № 12. Определение сероводорода	46
Лабораторная работа № 13. Определение суммарного растворенного железа	50
Лабораторная работа № 14. Определение фенолов	52
Лабораторная работа № 15. Определение детергентов	55
Лабораторная работа № 16. Определение ксантогенатов	57
Лабораторная работа № 17. Экстракционно-фотометрическое определение железа в морской воде	59
Лабораторная работа № 18. Определение нефтепродуктов	61
Лабораторная работа № 19. Потенциометрический метод определения концентрации ионов натрия, калия и хлора в морской воде	64
Литература	68

Ю. И. Ляхин, Ю. А. Чудинова

Лабораторные работы по гидрохимии и охране окружающей среды

Редактор Т. И. Иващенко
Корректор Р. В. Федорова

Сдано в набор 7.12.81. Подписано в печать 29.04.82. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага гип. № 2. Лит. гарн. Печать высокая. Печ. л. 4,3. Уч.-изд. л. 4,6. Тираж 700. Зак. 574. Бесплатно

ЛГМИ. 195196, Ленинград, Малоохтинский пр. 98.

Типография ВВМУПП им. Ленинского комсомола

