

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»
для студентів II – го курсу природоохоронного факультету
Напрямок підготовки – «Водні біоресурси»
Рівень підготовки - бакалаври

Одеса – 2008

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»
для студентів II – го курсу природоохоронного факультету
Напрямок підготовки – «Водні біоресурси»
Рівень підготовки - бакалаври

«Затверджено»

протокол № 8 від «18» травня 2007 р.

Одеса – 2008

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт з дисципліни «Гідрохімія» для студентів II-го курсу очної форми навчання, напрям підготовки – «Водні біоресурси»; рівень підготовки - бакалаври. / Васильєва М.Г. – Одеса, ОДЕКУ, 2007. – 51 с.

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»
для студентів II – го курсу природоохоронного факультету
Напряв підготовки – «Водні біоресурси»
Рівень підготовки - бакалаври

Укладач: Васильєва М.Г., старший викладач кафедри хімії навколишнього середовища ОДЕКУ.

Підписано до друку 25.10.2007. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 3,026.
Тираж 50 прим. Зам. № 142.

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

Друкарня видавництва «Екологія»
65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106, к. 106
Тел.: (0482) 33-07-18, 37-07-95, 37-14-25

ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Гідрохімія» викладається для студентів, що навчаються за напрямом «Водні біоресурси» та належить до циклу професійної і практичної підготовки (цикл Б), служить базою для подальшого більш поглибленого вивчення фахових дисциплін.

Потреба в кількісній оцінці регіональних закономірностей поведінки речовин, розчинених у природних водах пов'язана з практичною реалізацією ключових завдань, проблемою використання, охорони та відтворення водних біоресурсів. Сучасні гідрохімічні дослідження в нашій країні базуються на постійних спостереженнях хімічного складу поверхневих вод, вивченні гідробіологічних процесів у водних об'єктах, визначенні хімічного складу нових джерел у т.ч. мінеральних, а також систематичних дослідженнях та спостереженнях за гідрохімічним режимом крупних річок, їх приток, вод солоних озер і лиманів, водосховищ, зрошувальних систем, атмосферних опадів, Чорного та Азовського морів. Комплексні гідрохімічні програми спрямовані на рішення сучасних проблем питної води та забруднення гідросфери: розробку технологій очищення води, вивчення природного водного гумусу, впровадження нових методів аналізу, вивчення гідрохімічного режиму і санітарного стану водойм.

Засвоєння дисципліни «Гідрохімія» повинне сприяти розвитку у студентів широкого природно-наукового розуміння складних хімічних та біологічних процесів, які виникають у гідросфері під впливом природних та людських факторів, вмінню грамотно застосовувати знання про хімічний склад природних вод за оцінкою їх якості та за виконанням гідрохімічних дослідів.

Мета збірника методичних вказівок – дати студентам основні уявлення про хімічний склад природних вод та закономірності його зміни під впливом природних та антропогенних факторів; навчити студентів використовувати теоретичні знання з гідрохімії для практичних потреб сучасних гідрохімічних досліджень.

Виконання кожної лабораторної роботи проходить наступні стадії:

- теоретична підготовка – засвоєння основних теоретичних положень, базових знань та законів, що лежать в основі гідрохімічного досліджування;
- вивчення принципу та хімізму даного методу гідрохімічного дослідження;
- ознайомлення з основними приладами та приготуванням реактивів, що необхідні для проведення даного гідрохімічного дослідження;

- підготовка об'єкту дослідження (природної води) та проведення дослідження; розрахунки, у результаті яких виходить фактичний матеріал;
- теоретична обробка та оцінка результатів експериментального гідрохімічного дослідження природної води (висновки).

Дані методичні вказівки допоможуть студенту оволодіти основними методами вивчення закономірностей формування хімічного складу природних вод та гідрохімічного режиму водойм. У цьому разі студент повинен знати:

- загальну характеристику хімічного складу природних вод;
- умови формування хімічного складу природних вод;
- класифікацію природних вод за хімічним складом та мінералізацією;
- поняття про гідрохімічний режим водного об'єкта;
- особливості хімічного складу вод атмосферних опадів, річкової, озерної, морської, океанічної та підземної води;
- техніку безпеки при виконанні гідрохімічних робіт.

Основні вміння, які отримує студент:

- вміння користуватись методами хімічного аналізу природних вод;
- вираження результатів хімічного аналізу води ;
- розрахунки гідрохімічного балансу;
- оцінки якості води для різноманітних цілей;
- обробки результатів хімічного аналізу природних вод та узагальнення матеріалів гідрохімічних спостережень;
- застосування теоретичних знань з гідрохімії при аналізі гідрохімічних досліджень.

Техніка безпеки при виконанні гідрохімічних робіт

При проведенні гідрохімічних робіт необхідно ретельно дотримуватися правил техніки безпеки.

Необхідно стежити за вентиляцією лабораторії і у витяжній шафі, не допускати роботи при поганій вентиляції.

В лабораторії у доступному місці встановлюють аптечку, в якій мають бути вата, бинти, борна кислота у розчині (2%) та кристалічна, йодна настойка, розчин оцтової кислоти (2%), лейкопластир, мазь від опіків, розчин двовуглекислої соди (5%), нашатирний спирт, пінцет, ножиці, склянка для промивання очей тощо.

Робота зі скляним посудом.

- Хімічний посуд треба тримати обережно, не стискаючи його сильно руками для запобігання можливого поранення; мити хімічний посуд треба теж вкрай обережно йоршами, щоб не пробити дно або стінки.
- При невеликих порізах склом, треба обережно вилучити осколки, змити кров навколо ранки ватним тампоном, змазати йодом та зав'язати бинтом, або заклеїти лейкопластирем.
- При глибоких артеріальних порізах після вилучення скла треба міцно перев'язати руку вище порізу джгутом, витерти кров навколо рани, накласти кілька шарів стерильної марлі, потім товстий шар гігроскопічної вати та викликати лікаря.

Робота з хімічними реактивами. Випадки отруєння хімічними реактивами у лабораторії надзвичайно рідкісні, але не виключені, тому необхідно знати прийоми надання першої допомоги до прибуття лікаря.

- При роботі з рідкими кислотами треба пам'ятати, що вони можуть спричинити важкі хімічні опіки, що погано гояться. Розбавляти кислоти потрібно лише певним чином – *лити кислоту у воду*, та ніколи не навпаки. При попаданні сильної кислоти на тіло слід обмити пошкоджене місце спочатку великою кількістю води під проточним струменем з крану, а потім – 5% розчином двовуглекислого натрію (соди).
- При опіці лугами також треба обмити вражене місце великою кількістю проточної води з крану, а вже потім – 2% розчином оцтової кислоти. Розбавляти концентрований розчин лугу треба таким же чином, що й кислоту – *лити луг у воду*, та ніколи не навпаки. При розчиненні лугів у воді спостерігається сильне розігрівання, тому луги треба розчиняти у фарфоровому товстостінному посуді – спочатку концентровані розчини, а після охолодження розбавити до потрібної концентрації.
- При попаданні у рот лужного розчину йодистого калію порожнину рота промивають спочатку водою, а потім 2% розчином борної кислоти до усунення мильного присмаку у роті і знову водою. Потім порожнину рота змазують харчовим жиром.

- Якщо у порожнину рота попав розчин азотнокислого срібла, необхідно промити порожнину рота великою кількістю розчину хлористого натрію.
- При отруєнні хімічними реактивами необхідно ввести потерпілому у шлунок відповідні речовини: при отруєнні кислотами – мильна вода, магnezія, сода, вапнякова вода, молоко, рідке мучне тісто, слизисті відвари; лугами – лимонна кислота або 5% оцтова. При отруєнні солями вводять у шлунок яєчний білок, велику кількість молока. При отруєнні йодом – крохмаль з водою, в'язучі настойки, міцний чай або кофе.
- Треба завжди пам'ятати, що при наповненні піпетки будь-яким розчином, необхідно користуватись гумовою грушею.
- Роботу зі шкідливими, отруйними та легко летючими речовинами слід проводити у витяжній шафі.

Робота з нагрівальними приладами.

- Нагрівальні прилади не можна оставляти без нагляду, їх необхідно встановлювати на спеціальні ізоляційні підкладки.
- Нагрітий посуд або інші предмети треба брати спеціальними щипцями (канцер), колботримачем або просто рушником.
- У приміщенні лабораторії завжди повинні знаходитись протипожежні засоби: азбест, пісок, вогнегасник, кошма. Водою можна гасити тільки такі речовини, що розчиняються у воді або важчі за неї. Масло, бензин, керосин гасити водою неприпустимо.
- При опіках 1-го ступеня (почервоніння шкіри) користуються спеціальними мазями від опіків. При опіках 2-го ступеня (пухирі на шкірі) вражене місце треба обробити розчином марганцевокислого калію або розчином таніну. При опіках 3-го ступеня (руйнування тканини шкіри) треба покрити вражене місце стерильною пов'язкою та викликати лікаря.

Робота з електроприладами.

- В хімічній лабораторії краще використовувати електричну плитку із закритою спіраллю; під плитку треба підкладати азбестову ковдру чи керамічну або мармурову підставку.
- При роботі з електроплиткою, рН-метром, освітлювальними або іншими електричними приладами слід ретельно ізолювати проводи, не допускати потрапляння на них води, іскріння; усі несправності слід усувати при вимкненій електричній мережі.
- Студентам забороняється усувати несправності самостійно – слід тільки вказати на несправність викладачу або працівнику лабораторії.

Розділ I. Розчинені у природній воді гази.

Природні води завжди вміщують розчинені гази. За походженням їх можна розділити на три групи:

- атмосферні гази (азот N_2 , кисень O_2 , аргон Ar та інші інертні гази, діоксид вуглецю CO_2);
- гази біохімічного походження (діоксид вуглецю CO_2 , метан CH_4 , інші важкі вуглеводи, сірководень H_2S , азот N_2 , водень H_2);
- гази, що утворилися в процесі дегазації мантиї та метаморфізації гірських порід у глибинних шарах земної кори при високих температурах і тиску, тобто – гази вулканічного походження (діоксид вуглецю CO_2 , оксид вуглецю CO , метан CH_4 , водень H_2 , сірководень H_2S , аміак NH_3).

Перша група газів характерна переважно для вод земної поверхні, друга – для поверхневих і підземних вод, третя – переважно для підземних. Найпоширенішими у поверхневих водах є кисень O_2 та діоксид вуглецю CO_2 .

Розчинність газів у природних водах визначається властивостями їх молекул, температурою та ступенем мінералізації. Велика розчинність у воді діоксиду вуглецю CO_2 та сірководню H_2S пояснюється хімічною взаємодією цих газів з водою. Молекули газів O_2 та N_2 неполярні, але якщо така молекула попадає в силове поле молекул води, її електронні оболонки декілька зміщуються – в результаті молекули газів здобувають індукційний диполь, який сприяє притяганню їх молекулами води. Тому величина індукційного дипольного моменту газів прямо пропорційна розчинності даного газу у воді.

З підвищенням температури розчинність газів падає, що зв'язано з підвищенням кінетичної енергії молекул газу, яка сприяє подоланню сил притягання молекул води.

Процес розчинності газу у воді є оборотним, тобто молекули газу попадають не тільки із газу в рідину (абсорбція), але й одночасно вириваються з розчину в газову фазу (десорбція). При рівній швидкості абсорбції та десорбції настає рівновага між концентраціями газу в газовій фазі та у розчині. Величину розчинності даного газу характеризує концентрація газів у розчині при досягненні стану рівноваги. Згідно закону Генрі, маса газу у даному об'ємі рідини при постійній температурі, тобто його розчинність (C), прямо пропорційна парціальному тиску газу (P):

$$C = KP,$$

де: C – масова концентрація газу у насиченому розчині (розчинність газу в 1л води); P – тиск даного газу над розчином (Па); K – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі).

Вміст газів у поверхневих водах залежить не лише тільки від цих факторів, а й від парціального тиску кожного з газів у атмосфері. Розчинність суміші газів зумовлюється законом Генрі – Дальтона: розчинність кожної складової частини суміші газів у рідині пропорційна парціальному тиску даної складової частини газу над розчином. Таким чином розчинність *даного* газу залежить тільки від тиску, що утворює *даний* газ, який знаходиться начебто один над розчином. Внаслідок цього деякі гази, що мають високу розчинність, вміщуються у природних водах у невеликих кількостях та навпаки. Закон Генрі – Дальтона справедливий, строго кажучи, для ідеальних газів, але практично застосовується для невеликого тиску (до 10атм) та, особливо, для малорозчинних газів.

Розчинність газів часто характеризують *коефіцієнтом абсорбції*, який виражає об'єм газу, що розчинюється в 1об'ємі розчинника (води) з утворенням насиченого розчину.

З підвищенням мінералізації води розчинність газів зменшується. Наприклад, для кисню, підвищення кількості розчинних солей до 40г на 1кг води знижує його нормальну розчинність приблизно на 25%.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ДОСЛІД 1. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ (O₂) ЙОДОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ.

Мета досліду: визначити вміст розчиненого кисню у даній пробі природної води методом Вінклера та дати їй якісну характеристику на основі отриманого результату.

Кисень міститься у природній воді у вигляді розчинених молекул. На вміст кисню впливають дві групи протилежно спрямованих процесів: одні збільшують концентрацію кисню, а інші її зменшують. До групи процесів, що збагачують воду киснем відносяться: 1) абсорбція кисню з повітря; 2) виділення кисню водною рослинністю при фотосинтезі. До іншій групи процесів, що зменшують вміст кисню у воді відносяться процеси, зв'язані з споживанням його на окислення органічних речовин. Це відбувається при біологічних (дихання рослин, тварин), біохімічних (дихання бактерій, розклад органічних речовин) та хімічних (окислення Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻, H₂S та інш.) процесах. Крім того, зменшення вмісту кисню у воді може відбуватися у разі виділення його у атмосферу, якщо при даній температурі та тиску вода виявиться пересиченою киснем. Співвідношення інтенсивності перелічених процесів визначають вміст кисню у воді, який завжди прагне до досягнення нормальної концентрації – такої, що при даній температурі та тиску вода є насиченою киснем. Тому у поверхневих водах вміст кисню найчастіше близький до нормального. Перенос його на

глибину водоймища залежить від динамічних умов (дифузія кисню протікає дуже уповільнено). У природних умовах досягненню рівноваги сприяє перемішування води при: 1) коливанні, 2) вертикальних струмах, що виникають при зміні температури у плині року та доби, 3) вертикальних струмах, що виникають при випарюванні, 4) вітрових струмах, 5) турбулентних перемішуваннях.

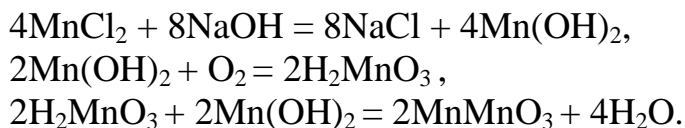
Залежність інтенсивності фотосинтезу від світла та температури утворює у водоймищах періодичні сезонні та добові коливання вмісту кисню.

Вміст кисню у природній воді має велике значення при оцінці якості поверхневих вод, деяких стічних вод, при оцінці та контролі роботи станцій біологічного очищення, а також при дослідженні корозійної якості води. Концентрація кисню у природних водах коливається у певних межах, що лімітуються законом Генрі-Дальтона, та становлять приблизно 0–14 мг/л.

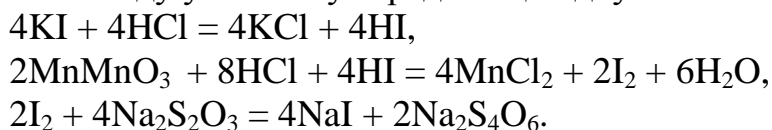
Визначення розчиненого у воді кисню проводять по широко розповсюдженому йодометричному методу Вінклера. За допомогою цього метода можна визначати кисень при концентрації його 0,05 мг/л та вище.

Принцип методу. Метод заснований на здатності гідроксиду мангану (II) окислюватися у лужному середовищі у сполуку більш високої валентності, що кількісно зв'язує розчинений у воді кисень, а потім знову переходить у кислому середовищі у двохвалентні сполуки, окислюючи при цьому еквівалентну (зв'язаному кисню) кількість йоду. Йод, що виділився у процесі цієї реакції визначають титруванням натрію тіосульфатом.

Процес зв'язування кисню, що міститься у воді, виражають рівняннями:



Видалення йоду у кислому середовищі відбувається за рівняннями:



Метод є досить точним та при ретельній роботі похибка не перевищує 0,3%. Чутливість методу 0,05 мг/л.

Хід визначення.

Досліджуваною водою ретельно обполіскують дві склянки з притертими пробками (об'єм 250мл), потім наповнюють їх так, щоб вода перелилася через краї склянок. негайно вводять піпеткою 1мл розчину MnCl_2 та 1мл розчину (KI + NaOH). Піпетку кожен раз треба занурювати до половини склянки, а потім по мірі виливання піднімати її вгору. Для кожного з цих розчинів треба використовувати окрему піпетку. Після введення реактивів закривають склянки пробками так, щоб в них не

залишалось пухирців повітря. Потім вміст склянок ретельно перемішують багаторазовим різким перевертанням. У такому стані склянки залишають в темному місці приблизно 20 - 30 хвилин до випадіння осаду. Перед титруванням (рідина над осадом повинна бути прозорою) приливають 5мл розчину HCl (2:1). Переливання прозорої рідини через краї склянок не має значення. Склянки зачиняють пробками та ретельно збовтують їх вміст. Осад, що випав у лужному середовищі, розчиняється, окислює сполуки йоду, та рідина зафарбовується у жовтий колір (I₂, що виділився). Після цього проби води переливають у конічні колби (300 або 500мл) та титрують 0,02 N розчином тіосульфату Na₂S₂O₃. Титрування ведуть, безперервно перемішуючи вміст колби, до того моменту, як рідина пофарбиться у слабо жовтий колір. Потім додають приблизно 1мл розчину крохмалю (свіжого приготування) та продовжують по краплях титрувати до зникнення синього кольору. Забарвлення повинне зникати від однієї останньої краплі тіосульфату. Далі невеликою кількістю титрованої проби обполіскують склянку та виливають воду в колбу для титрування, після чого остаточно титрують декількома краплями Na₂S₂O₃ (0,02N). Через 30 секунд роблять відлік по бюретці.

Розрахунок. Нормальність розчину тіосульфату Na₂S₂O₃ виражена через еквівалентну кількість кисню, тому 1мл точно 1.0N розчину тіосульфату відповідає 8мг кисню. Якщо на титрування витрачено n мл розчину тіосульфату, то добуток 8nN вказує на вміст O₂ в даному об'ємі води. Таким чином розрахунок на 1л води проводять по формулі:

$$X = \frac{8nN1000}{V-2} \text{ мг O}_2/\text{л},$$

де: N – нормальність розчину тіосульфату Na₂S₂O₃;

n – кількість розчину тіосульфату Na₂S₂O₃, що пішло на титрування проби (по бюретці) (мл);

V – об'єм склянки, у якій фіксували пробу (мл);

2 - об'єм води, що вилася при введенні реактивів (мл);

Результат округлюють до 0,01 мг/л.

Розчини та реактиви, що застосовують:

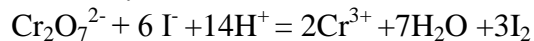
1. Розчин KI + NaOH. Якщо реактиви KI та NaOH не потребують очищення, то розчиняють 75г KI в 50мл дистильованої води, змішують його з розчином, що складається з 250г NaOH та 150 – 200мл дистильованої води. Після чого загальний об'єм доводять водою до 500мл. Замість NaOH можна застосувати KOH (350г), а замість KI – NaI (68г).
2. Розчин MnCl₂. 210г сухого х.ч. MnCl₂ x 4H₂O розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм в мірні колби до 500мл. Якщо розчин мутний, його треба відфільтрувати. Можна застосувати і MnSO₄ x 4H₂O у кількості 240г, або MnSO₄ x 2H₂O у кількості 200г. Приготований розчин MnCl₂ перевіряють на чистоту таким чином: до 100мл дистильованої води додають 1мл розчину MnCl₂, 0,2г сухого KI, 5мл розчину HCl та 1мл розчину крохмалю. Якщо через 10хв сине забарвлення відсутнє, це вказує на чистоту реактиву. В противному випадку для очистки

розчину додають приблизно 0,5 – 1,0г сухого Na₂CO₃ та відставляють розчин на 24год, після чого осад, що випав, відфільтровують.

3. Розчин Na₂S₂O₃, 0,02N. 5г х.ч. Na₂S₂O₃ х 5H₂O розчиняють в 1л кип'яченої дистильованої води. Для кращої схоронності до розчину треба додати 10мл алілового спирту або 2мл ксилолу або хлороформу. Розчин схороняють у темній склянці. Приготований розчин можна вживати не раніше, як через 10 днів, тому що титр його може мінятися. За цими умовами схоронності розчин може бути придатним у продовж року, якщо не спостерігають випадіння осаду.
4. Розчин HCl (2:1) готують змішенням 2 об'ємів х.ч. концентрованої кислоти HCl (щільність 1,19 г/см³) та 1 об'єму дистильованої води.
5. Розчин K₂Cr₂O₇, 0,02N. Зважують 0,9806г K₂Cr₂O₇ розчиняють у дистильованій воді у мірній колбі на 1000мл та доводять водою до мітки. Розчин використовують для встановлення нормальності розчину Na₂S₂O₃.
6. 0,5% розчин крохмалю. Близько 0,1г рисового або пшеничного крохмалю перемішують на холоді з 20мл дистильованої води та нагрівають у склянці до кипіння. Такий розчин придатний лише протягом одного дня.

Визначення нормальності розчину Na₂S₂O₃.

У конічну колбу на 250мл вливають 35мл дистильованої води, всипають 1г сухого KI, точно відмірюють піпеткою 15мл розчину K₂Cr₂O₇ та 10мл розчину HCl (2:1). Відбувається окислення іону I⁻ за рівнянням:



Розчин, що отримали, титрують розчином Na₂S₂O₃ у той же час, як розчинюється KI, при безперервному перемішуванні. Як тільки отримують слабо-жовте (лимонне) зафарблення, додають 1мл крохмалю, 100мл дистильованої води і продовжують титрувати до переходу забарвлення синього у ледь-зелене (Cr³⁺). Визначення повторюють та, якщо розбіжність не перевищує 0,05мл, беруть у якості кінцевого результату середнє арифметичне значення. Розрахунок нормальності Na₂S₂O₃ провадять за формулою:

$$N_1 = N_2 \frac{a}{n},$$

де: N₁ – нормальність розчину Na₂S₂O₃;

N₂ – нормальність розчину K₂Cr₂O₇;

a - кількість (мл) розчину K₂Cr₂O₇;

n – кількість (мл) розчину Na₂S₂O₃.

Посуд: кисневі склянки ємністю 150-200мл з притертими пробками, бюретка на 25мл, 2піпетки на 1мл, піпетки на 5мл та 10мл, колби конічні для титрування на 250-300мл.

ДОСЛІД 2. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ (CO₂).

Мета дослідю: визначити вміст розчиненого оксиду вуглецю у даній пробі природної води методом об'ємного аналізу та дати їй якісну характеристику на основі отриманого результату.

У природних водах джерелом CO₂ є процеси окислення органічних речовин, що протікають з виділенням CO₂ як у воді, так й у ґрунті, що стикається з водою – дихання водних організмів, різні види біохімічного

розкладу та окислення органічних залишків. У деяких підземних водах джерелом CO_2 є вулканічні гази. Витрачання CO_2 відбувається при фотосинтезі, а також при розчиненні карбонатів та при хімічному вивітрюванні алюмосилікатів. Велике значення для вмісту CO_2 у поверхневих водах має атмосфера. Між CO_2 атмосфери та CO_2 води існує безперервний обмін, що спрямований на встановлення між ними рівноваги, згідно закону Генрі – Дальтона. Оскільки парціальний тиск CO_2 в атмосфері має невелике значення (0,00033атм.), то, не зважаючи на його велику розчинність (при $P=1\text{атм}$ та $t=12^\circ\text{C}$, розчинність=2166мг/л), рівновага досягається при дуже малому вмісті CO_2 у воді:

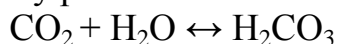
$$X = 2166 \cdot 0,00033 = 0,715\text{мгCO}_2/\text{л} (t=12^\circ\text{C}).$$

Звичайно, води суші, у яких можуть розкладатися органічні речовини, мають більший вміст CO_2 і виділяють його в атмосферу. Лише при надзвичайно сильному фотосинтезі, коли CO_2 практично зникає, він може поглинатися із атмосфери. Тому поглинання діоксиду вуглецю з атмосфери, на відміну від кисню, більш важливе для вод морів та океанів, ніж для вод суші.

Вміст CO_2 у природних водах змінюється від кількох десятих часток до 3–4 тисяч мг/л. Найменша концентрація спостерігається у поверхневих водах, особливо мінералізованих (моря, солені озера), найбільш – у підземних та забруднених стічних водах. У річках та озерах концентрація CO_2 нечасто перевищує 20–30 мг/л. Вміст CO_2 у поверхневих водах, пов'язаний з інтенсивністю фотосинтезу, закономірно змінюється протягом року – зменшується навесні та влітку і зростає восени до максимуму наприкінці зими. Протягом доби також спостерігаються подібні, але менш виражені, зміни.

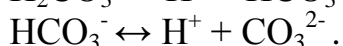
Діоксид вуглецю, як і кисень, надзвичайно важливий для життєдіяльності організмів: для рослин він є джерелом вуглецю, без якого у природних водах не існувало би життя. Крім того CO_2 відіграє важливу роль у гідрохімічних процесах – збільшує розчинність води і стає джерелом утворення іонів HCO_3^- та CO_3^{2-} .

Розчинений у воді CO_2 частково взаємодіє з нею таким чином, що відбувається рівновага між карбоною кислотою та вуглекислим газом у водному розчині:



Рівновага сильно зсувається у лівий бік, тому у розчині присутні приблизно 99% CO_2 та лише близько 1% H_2CO_3 .

Карбонова кислота є слабкою, двоосновною кислотою, тобто незначно дисоціює по двом ступеням:



Тому у розчині устанавлюється рухома рівновага:



Кількісне співвідношення окремих форм карбонової кислоти (H_2CO_3 , $H_2CO_3^-$, CO_3^{2-}) у воді, як то видно з рівняння, залежить від концентрації іонів водню. Тому можна розрахувати кількісні співвідношення між окремими формами при різних значеннях рН, застосовуючи закон діючих мас:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 4,0 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 4,2 \cdot 10^{-11}.$$

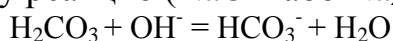
У таблиці 1 наводиться співвідношення молярних концентрацій окремих форм похідних карбонової кислоти, що виражені у відсотках від їхнього загального вмісту.

Таблиця 1

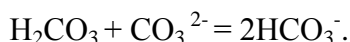
Форма	рН						
	4	5	6	7	8	9	10
$CO_2 + H_2CO_3$	99,7	96,2	71,5	20,0	2,4	0,2	-
HCO_3^-	0,3	3,8	28,5	80,0	97,5	95,7	70,4
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,4	4,1	29,6

Як то видно із даних таблиці, іони HCO_3^- практично відсутні у воді при кислій реакції ($pH < 4,0$), та при $pH = 6 \div 10$ вони є основною формою карбонової кислоти. При $pH = 8,3$ у розчині знаходяться майже тільки іони HCO_3^- . Якщо реакція розчину слабо-лужна, то з'являються іони CO_3^{2-} , вміст яких збільшується при підвищенні рН; та при $pH > 10,5$ ці іони є головною формою сполук карбонової кислоти.

Принцип методу. Для прямого визначення CO_2 застосовують простий метод об'ємного аналізу. Якщо до води додавати розчин, що має лужну реакцію ($NaOH$ або Na_2CO_3), то реакція йде за рівнянням:



або



В результаті відбувається підвищення рН, що дозволяє вибрати такий кінець титрування, який був би близьким до еквівалентної крапки. Якщо застосувати індикатор фенолфталеїн та титрувати до слабо-рожевого зафарблення, можна практично кількісно перевести H_2CO_3 у HCO_3^- , тому що при рН близько 8,2 – 8,4 вмістом карбонової кислоти можна знехтувати.

Недоліком цього методу є та обставина, що разом з CO_2 титруються присутні у воді органічні кислоти гумусового походження, а також інші слабкі кислоти (борна, силіцієва). Тому було б справедливим назвати це визначення «кислотністю» води, виражаючи її у міліграм-еквівалентах (мг-екв). Але для більшості природних вод вміст CO_2 є основною складовою частиною кислотності, що дозволяє з деякою умовністю виражати результат цього визначення у вигляді вмісту CO_2 .

Застосування даного прямого методу можливо тільки у тому разі, якщо досліджувана вода задовольняє умови:

- Загальна мінералізація не повинна бути більше ніж 1г/л;

- Загальна твердість – не більше ніж 10мг-екв;
- Вода не повинна вміщати значної кількості гумусових речовин (кольоровість води – не більше ніж 100°);
- Вміст Fe – не більше ніж 1мг/л.

Кінець титрування при визначенні CO_2 легше установити, якщо застосовувати еталон «свідок» (у кінці титрування рожевий колір повільно змінюється, що створює труднощі).

Прямий метод визначення CO_2 є досить наближеним – його похибка може встановлювати $\approx 10\%$. Особливо збільшується похибка при значеннях рН близько 8,0. Але швидкість та легкість визначення сприяють тому, що цей метод є найпоширенішим при аналізі природних вод.

Хід визначення. Мірну колбу на 200мл та її пробку обполіскують досліджуваною водою; потім заповнюють її, не припускаючи появлення пухирців повітря, до мітки. Після цього додають 2мл розчину фенолфталеїну, закривають пробкою та ретельно перемішують, перевертаючи колбу (не струшуючи). Якщо вода набуває рожевого забарвлення, відмічають, що CO_2 відсутній, та приступають до визначення CO_3^{2-} у тій же колбі. Якщо вода після додавання фенолфталеїну залишається безбарвною, то приступають до визначення CO_2 – починають титрування розчином Na_2CO_3 . При доливанні розчину Na_2CO_3 у колбі з'являється рожеве забарвлення, яке спочатку зникає при перемішуванні води. При подальшому титруванні швидкість зникнення забарвлення уповільнюється, а в кінці визначення появляється стійке слабо-рожеве забарвлення, що вже більше не зникає. Інтенсивність забарвлення, при якому титрування можна враховувати закінченим, визначається за кольором стандартного розчину, що налитий у таку ж колбу. Якщо при доливанні розчину Na_2CO_3 вода починає мутніти, то визначення необхідно повторити, додав до води 1мл розчину сегнетової солі.

Якщо вода в колбі після титрування зберігає у термін 5хв рожеве забарвлення, таке ж саме як і стандартний розчин, то титрування враховують закінченим і відраховують по бюретці кількість (мл) Na_2CO_3 .

Розрахунок. Кількість Na_2CO_3 в мг-екв, що пішло на реакцію з CO_2 у пробі води, визначається добутком кількості розчину Na_2CO_3 (мл) на його нормальність. В даній реакції 1мл нормального розчину Na_2CO_3 , тобто 1 мг-екв, відповідає 44мг CO_2 . (Число еквівалентів в моль речовини при реакціях нейтралізації визначається числом іонів гідрогену. В даній реакції у H_2CO_3 нейтралізується лише 1 іон гідрогену, тому – молярна маса еквіваленту її дорівнює: $M(\text{H}_2\text{CO}_3) / 1$; а молярна маса еквіваленту Na_2CO_3 : $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1$.) Тому, розраховуючи на 1л води, маємо:

$$X = 44nN \frac{1000}{V} \text{ мл } \text{CO}_2/\text{л},$$

де: n – кількість (мл) розчину Na_2CO_3 ;

N – нормальність даного розчину Na_2CO_3 ;

V – об'єм води, що взяли для визначення.

Для V=200мл і точно 0,02 N розчина Na₂CO₃ формула значно спрощується:

$$X = 4,4 \text{ п мг CO}_2/\text{л.}$$

Розрахунок проводять з точністю до 0,1.

Розчини та реактиви, що застосовують:

1. 0,02N розчин Na₂CO₃ готують із 0,424г навішень х.ч. Na₂CO₃, висушеного при 270°C. Перед визначенням навішення розчиняють у 200мл дистильованої води. Якщо у досліджуваній воді передбачається великий вміст CO₂ (що для річок та озер спостерігають доволі рідко), то треба застосовувати 0,05N розчин Na₂CO₃. Тоді для приготування 200мл розчину потрібне навішення 1,060г. Якщо навішення вміщує не 0,424г, а n г і розчинена у колбі об'ємом Vмл, то нормальність розчину розраховують по формулі:

$$N = \frac{n1000}{106V}$$

Можливість приготування розчину для титрування із сухих навішень дуже зручно в польових умовах, тому й вибирають у якості розчину для титрування Na₂CO₃, а не NaOH, хоч при роботі з NaOH похибка дослідження менша. В лабораторних умовах можна застосовувати для титрування 0,05N розчин NaOH.

2. 0,1% розчин фенолфталеїну готують розчиненням 0,1г х.ч. фенолфталеїну в 100мл чистого 96° етилового спирту.
3. Розчин мінерального стандарту. Зважують 2,0г CoCl₂ · 6H₂O і 2,0г CuSO₄ · 5H₂O та розчиняють у мірній колбі на 200мл, додають 2мл розчину HCl (щільність 1,19) та доводять об'єм розчину до мітки. Цей розчин є основним стандартом. Робочий стандарт готують розбавленням основного у 10 разів (в мірну колбу на 200мл піпеткою відмірюють 20мл основного розчину та доливають дистильованою водою до мітки).
4. Розчин сегнетової солі (KNaH₄C₄O₆). 50г солі розчиняють у дистильованій воді та доводять до мітки в мірній колбі на 100мл.

Посуд: бюретка для титрування, піпетки на 2мл та 1мл, 2 мірні колби на 200мл, крапельниця для фенолфталеїну.

**Питання для самостійної перевірки студентів
та завдання для захисту лабораторних робіт**

1. Які атмосферні гази та в яких кількостях вміщуються у природних водах?
2. Які гази вулканічного походження та при яких умовах присутні у природних водах?
3. Які гази біохімічного походження присутні у природних водах?
4. Чому концентрація кисню O₂ та азоту N₂ в поверхневих водах набагато більша, ніж вуглекислого газу CO₂?
5. Чому розчинність вуглекислого газу CO₂ та сірководню H₂S у воді набагато більші, ніж кисню O₂ та азоту N₂?
6. Які фактори приводять до збільшення вмісту кисню O₂ у природних водах?
7. Які фактори приводять до зниження вмісту кисню O₂ у природних водах?

8. Як змінюється концентрація кисню O_2 у природних водах протягом року?
9. Як змінюється вміст вуглекислого газу CO_2 в поверхневих водах протягом року та які фактори впливають на цей процес?
10. Коефіцієнти абсорбції кисню O_2 та азоту N_2 при $0^\circ C$ дорівнюють відповідно 0,049 та 0,023. Газову суміш, що вміщує 20%(об.) O_2 та 80%(об.) N_2 , збовтали з водою при $0^\circ C$ до отримання насиченого розчину. Знайдіть відсоткове співвідношення (по об'єму) розчинних у воді газів.

Приклад рішення: за умовою завдання в 1л води розчинюється 49мл O_2 та 23мл N_2 . Парціальні тиски розчинених газів становлять 0,2 (O_2) та 0,8 (N_2) від загального тиску газової суміші. Тому, якщо прийняти загальний тиск за одиницю, то об'єми розчинних кисню та азоту, що приведені до цього тиску, дорівнюватимуть:

$$49 \cdot 0,2 = 9,8 \text{мл } O_2 \text{ та } 23 \cdot 0,8 = 18,4 \text{мл } N_2.$$

Загальний об'єм розчинних газів становитиме: $9,8 + 18,4 = 28,2 \text{мл}$.

Знайдемо відсотковий вміст кожного з газів:

$$9,8 \cdot 100 / 28,2 = 35\%(\text{об.}) O_2;$$

$$18,4 \cdot 100 / 28,2 = 65\%(\text{об.}) N_2.$$

Відповідь: 35%(об.) O_2 ; 65%(об.) N_2 .

11. 1л води насичений CO_2 при $0^\circ C$ під тиском 506,6кПа (3800мм рт.ст.). Який об'єм займе розчинний газ, якщо виділити його з води та привести до нормальних умов? Розчинність CO_2 при $0^\circ C$ дорівнює 171мл у 100мл H_2O .
12. Розчинність амоніаку NH_3 при $20^\circ C$ дорівнює 702мл у 1л води. Знайдіть масову долю NH_3 у насиченому розчині. Парціальний тиск NH_3 враховувати рівним нормальному атмосферному тиску.
13. У 1л води при $0^\circ C$ розчинюється 4,62л H_2S . Під яким тиском треба розчиняти H_2S , щоб отримати 5% (мас.) розчин?
14. Приймавши, що атмосферне повітря вміщує 21% O_2 та 79% N_2 , розрахуйте відсотковий вміст (по об'єму) повітря, що виділене з води при температурі $20^\circ C$. Коефіцієнт абсорбції кисню O_2 при цій температурі = 0,031, а для N_2 = 0,0154.
15. Газову суміш, що вміщує 40% (об.) N_2O та 60% (об.) NO , розчинили при $17^\circ C$ та постійному тиску у воді до повного насичення її. Розрахуйте відсотковий вміст (по об'єму) газової суміші після виділення її з води, якщо при $17^\circ C$ коефіцієнти абсорбції N_2O та NO дорівнюють відповідно 0,690 та 0,050.
16. Коефіцієнт абсорбції CO_2 при $0^\circ C$ дорівнює 1,71. При якому тиску розчинність CO_2 у воді при тій же температурі встановить 16г/л?

Розділ II. Іони водню у природних водах. Водневий показник.

Іони водню H^+ займають особливе положення у складі природних вод. Їхній абсолютний вміст порівняно з іншими іонами надзвичайно малий – за концентрацією H^+ посідають ледь не останнє місце, але роль їх у природних розчинах дуже висока.

Іони водню H^+ завжди присутні у природній воді, тому що вони виникають при її дисоціації: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

Константа дисоціації води

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Оскільки активності іонів приблизно дорівнюють їх концентраціям, а активність води близька до одиниці, то використовують вираз:

$$K_b = [H^+][OH^-]$$

Тобто добуток концентрації іонів водню та гідроксид-іонів є величиною постійною при постійній температурі. Цю величину називають іонним добутком води; чисельне його значення при 22°C дорівнює 10^{-14} моль/л. Оскільки при дисоціації утворюється однакова кількість іонів водню та гідроксид-іонів, то ймовірно, що в чистій воді $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}}$ моль/л. Тому й маємо відоме в хімії положення про нейтральну реакцію водного розчину при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л; кислу реакцію при $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л; лужну реакцію при $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л. Оскільки концентрації іонів водню та гідроксиду надто малі, то їх виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком та називають ці величини водневим показником (рН) та показником іонів гідроксиду (рОН):

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

Отже, $pH + pOH = pK_b = 14$, де $pK_b = -\lg K_b = -\lg 10^{-14} = 14$. При нейтральній реакції водного розчину, тобто при рівності іонів водню та гідроксиду, $pH = pOH = 7$. При кислотній реакції водного розчину $pH < 7$, $pOH > 7$. При лужній реакції водного розчину $pH > 7$, $pOH < 7$.

Природні води залежно від рН поділяються таким чином:

- Сильно кислі води $pH < 3$
- Кислі води $pH = 3 \div 5$
- Слабо кислі води $pH = 5 \div 6,5$
- Нейтральні води $pH = 6,5 \div 7,5$
- Слабо лужні води $pH = 7,5 \div 8,5$
- Лужні води $pH = 8,5 \div 9,5$
- Сильно лужні води $pH > 9,5$

Природна вода – це складний розчин, концентрація іонів водню в якому залежить не лише тільки від дисоціації води, а й від дисоціації та гідролізу інших сполук. Значно впливають на рН природної води такі компоненти:

а) CO_2 та його похідні; б) органічні гумусові кислоти; в) солі важких

металів. Визначення рН природної води належить до найважливіших показників при дослідженнях екосистем. рН є важливою константою в біологічних процесах живих істот. Від значення рН залежить життєдіяльність гідробіонтів – оптимальний розвиток тих чи інших водних організмів може існувати лише в певних межах величини рН. Водневий показник контролює наявність більшості хімічних елементів та визначає форму їхнього перебування у воді. Від значення рН залежить агресивна дія води на бетон та металеві конструкції в природних водах. Зміна рН води свідчить про забруднення її продуктами розпаду органічних сполук, стічними водами промислових підприємств або іншими речовинами. Постійність рН природних вод має велике значення для нормального протікання в них різних біологічних та фізико-хімічних процесів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ДОСЛІД 3. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ рН

Мета дослідю: вивчити пристрій та принцип дії рН-метру; визначити показник водню (рН) проби природної води потенціометричним методом; надати якісну характеристику природної води на основі отриманого результату.

Потенціометричний метод визначення величини рН води зі скляним електродом найбільш універсальний і точний. Він дозволяє проводити вимірювання з точністю 0,05 – 0,02 одиниць рН а також придатний для аналізу вод з широким діапазоном мінералізації та вод, що мають кольоровість та мутність.

Принцип методу. Метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів, що виникають на межі зовнішньої поверхні скляної мембрани електроду та досліджуванним розчином, з одного боку, і внутрішньої поверхні мембрани та стандартним розчином кислоти, з іншого боку. Внутрішній стандартний розчин скляного електроду має постійну активність іонів водню, тому потенціал на внутрішній поверхні мембрани не змінюється – і різниця потенціалів, яку вимірюють, визначається потенціалом, що виникає на межі зовнішньої поверхні електроду та досліджуваного розчину.

Вимірювання проводять відносно потенціалу іншого електроду, який називають електродом порівняння. Вибирають такий електрод, потенціал якого практично не залежить від активності іонів водню, наприклад, каломельний або хлорсрібний.

Скляний електрод являє собою трубку з напоєною на конус порожньою кулькою, що виготовлена з літєвого скла. При зануренні електроду у розчин між поверхнею кульки електроду та розчином

відбувається обмін іонами, внаслідок якого іони літію в поверхневому шарі скла замінюються на іони водню. Між поверхнею скла та досліджуваним розчином виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від активності іонів водню у розчині та його температури. Для вимірювання цієї різниці потенціалів створюють електричний ланцюг. Внутрішній електрод цього ланцюга забезпечує контакт з розчином, який заповнює внутрішню частину скляного електроду. Допоміжний електрод являє собою проточний хлорсрібний електрод. Він забезпечує контакт з досліджуваним розчином за допомогою електричного ключа – трубки, що заповнена насиченим розчином калію хлоридом, яка закінчується пористою перегородкою. Насичений розчин КСl повинний безперервно повільно поступати в досліджуваний розчин зі швидкістю 20мл/добу. Значення рН реєструють мілівольтметром, градуйованим в одиницях рН.

Вимірювальні осередки складають з індикаторного (скляного) електроду, електродів порівняння (каломельний або хлорсрібний), досліджуваного розчину та розчинів з постійною активністю водневих іонів:

Hg, Hg₂Cl₂ | HCl | скляна мембрана досліджуваний розчин | KCl | Hg₂Cl₂, Hg
 Ag, AgCl | KCl, HCl | скляна мембрана досліджуваний розчин | KCl | AgCl, Ag

Електрорушійна сила, що виникає у вимірювальних осередках, є функцією активності іонів водню (рН) та температури у досліджуваному розчині. У деяких межах значень рН ця функція є лінійною та описується рівнянням:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a^+ = E_0 + 2,3026 \frac{RT}{F} \lg a^+ = E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} \text{ рН},$$

де: E – електрорушійна сила, яку виміряють; E₀ – стандартний потенціал скляного електроду; a⁺ - активність іонів водню у досліджуванім розчині; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; F – число Фарадея.

Хід визначення. Вимірювання рН проводять безпосередньо навколо об'єкту незабаром після забору проби води. Пробу відбирають в чисту, бажано поліетиленову пляшку, яку ретельно обполіскували досліджуваною водою 2-3 рази. Скляний електрод, особливо новий, перед роботою видержують не менш 8 годин у 0,01N розчині соляної кислоти. Безпосередньо перед вимірюванням його декілька разів обполіскують досліджуваною водою.

Конкретні рекомендації по підготовці рН – метра до роботи викладають в інструкціях до приладу. Загальна схема вимірювань така:

- 1) перевіряють та встановлюють «механічний нуль» приладу до його включення;

2) включають рН – метр та після прогріву і установки «електричного нуля» перевіряють та коректують його шкалу по двом – трьом буферним розчинам.

Для цього у склянку з буферним розчином поміщають скляний електрод (так, щоб розчин повністю покрив кульку електроду) та електрод порівняння (каломельний або хлор срібний). У склянку поміщають термометр з ціною розподілу 0,1 -0,05°C. До вимірювання рН приступають, перевіривши, що на поверхні кульки скляного електроду немає пухирців повітря. Вимірявши величину рН буферного розчину, записують його значення та через декілька хвилин повторюють вимір. Якщо обидва значення рН співпадають, то потенціал електроду враховують встановленим та приступають до корекції шкали у відповідності з інструкцією до приладу. Потім аналогічні операції проводять з другим та третім буферними розчинами. Кожний раз перед вимірюванням електроди необхідно обполіскувати дистильованою водою та потім знімати краплі її шматочками фільтрувального паперу. Для кожного з буферних розчинів застосовують окрему чисту склянку. Значення рН буферних розчинів, що застосовують для корекції шкали, приведені у таблиці 2.

Значення рН буферних розчинів при різній температурі

Таблиця 2

t°C	рН біфталатного буферного розчину	рН фосфатного буферного розчину K ₂ HPO ₄ + Na ₂ HPO ₄ ·2 H ₂ O	рН боратного буферного розчину Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
0	4,01	6,98	9,46
5	4,00	6,95	9,39
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
30	4,01	6,85	9,14
35	4,02	6,84	9,10

3) Після перевірки та корекції шкали приладу склянку, електроди та термометр ретельно обполіскують дистильованою, а потім досліджуваною водою. Досліджувану воду наливають у склянку та вимірюють рН таким жн чином, як і в разі буферних розчинів. Вимірювання повторюють 2-3 рази чи більше. Останні два показання приладу повинні бути однаковими.

Якщо вимірюють рН слабо мінералізованих вод, то всі операції необхідно призводити з особливою ретельністю, тому що навіть невеликі кількості сторонніх речовин можуть сильно спотворити результати. Пробу треба

охороняти від контакту з повітрям, щоб виключити поглинання досліджуваною водою CO_2 .

Розчини та реактиви, що застосовують: Буферні розчини готують, використовуючи набір фіксаналів для рН – метрії.

Прилади та посуд: рН – метр зі скляним та хлор срібним (або каломельним) електродами та термометром з ціною розподілу $0,1-0,05^\circ\text{C}$; 4-5 склянок (50-100мл); поліетиленові пляшки для буферних розчинів; промивалка з дистильованою водою; фільтрувальний папір.

Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт

1. Що називають водневим показником?
2. У яких межах водневий показник змінюється у природних водах?
3. Як зміна вмісту CO_2 у воді впливає на водневий показник?
4. Які фактори впливають на водневий показник у природних водах?
5. Опишіть принцип дії рН-метру.
6. На чому заснований потенціометричний метод визначення рН?
7. Який ще існує метод визначення рН природної води?
8. Знайдіть молярну концентрацію іонів H^+ у водних розчинах, якщо концентрація гідроксид-іонів OH^- (моль/л) встановлює: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \cdot 10^{-11}$.
9. Знайдіть молярну концентрацію іонів OH^- у водних розчинах, де концентрація іонів H^+ (моль/л) дорівнює: а) 10^{-3} ; б) $6,5 \cdot 10^{-8}$; в) $1,4 \cdot 10^{-12}$.
10. Розрахуйте рН розчинів, де концентрація іонів H^+ (моль/л) дорівнює: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.
11. Розрахуйте рН розчинів, де концентрація іонів OH^- (моль/л) дорівнює: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.
12. Розрахуйте рН 0,01н. розчину оцтової кислоти, у якому ступінь дисоціації кислоти дорівнює 0,042.
13. Визначте рН розчину, у 1л якого вміщується 0,1г NaOH . Дисоціацію лугу враховувати повною.
14. Визначте концентрації $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ у розчині, рН якого дорівнює 6,2.
15. Розрахуйте рН розчинів слабких електролітів: а) 0,02М NH_4OH ; б) 0,1М HCN ; в) 0,05н. HCOOH ; г) 0,01М CH_3COOH .
16. Чому дорівнює концентрація розчину оцтової кислоти, рН якої дорівнює 5,2?
17. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти у 0,02н. розчині дорівнює 0,03. Розрахуйте значення $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ та рОН для цього розчину.
18. Визначте рН розчину, у $0,2\text{дм}^3$ якого вміщується $7 \cdot 10^{-4}\text{г}$ NH_4OH . Константа дисоціації NH_4OH дорівнює $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розділ III. Головні іони, які містяться у природних водах.

Головні іони, які містяться у природних водах: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Вміст хлоридних, сульфатних і гідрокарбонатних солей натрію, калію, кальцію та магнію становить у прісних водах 90 – 95% а у високо мінералізованих водах – понад 99% всіх солей. Головні іони зумовлюють хімічний тип вод, їх називають *макрокомпонентами*. Мало мінералізовані природні води переважно вміщують іони HCO_3^- та Ca^{2+} , високо мінералізовані – Cl^- та Na^+ , а іони Mg^{2+} та SO_4^{2-} мають проміжне значення. Змінення складу води відповідно до величини загальної мінералізації пояснюється неоднаковою розчинністю хлористих, сульфатних і карбонатних солей лужних та лужноземельних металів, як то видно з таблиці 3.

Розчинність деяких солей, % (масова частка)

Таблиця 3.

Іон	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Na^+	26,40	16,0	8,76
K^+	25,58	9,91	24,9
Mg^{2+}	35,3	30,0	-
Ca^{2+}	42,7	0,204	-

Мала розчинність карбонатних солей кальцію обмежує концентрацію гідрокарбонатних та карбонатних іонів до 1000мг/л (крім вод з високим вмістом CO_2). Порівняно невелика розчинність сульфату кальцію також обмежує вміст сульфатів. Найбільші концентрації характерні лише для хлоридних іонів, що пов'язано з високою розчинністю солей хлористоводневої кислоти. Проте й при малих концентраціях кальцію сульфатні й карбонатні іони можуть міститися у природних водах у досить великих концентраціях.

Завдяки відмінностям у розчинності добре розчинені солі легко вимиваються з ґрунтів і порід у місцевостях з підвищеною вологістю, тому їх так мало у водах.

Проміжне значення між макро- та мікрокомпонентами займають іони H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , HS^- , Br^- , які у деяких типах вод містяться у великих концентраціях.

Масова концентрація головних іонів у прісних водах виражаються першими одиницями міліграмів у 1л, в розсолах же може досягати кількох сотень проміле (‰).

ЕКПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ДОСЛІД 4. ВИЗНАЧЕННЯ ЛУЖНОСТІ ПРИРОДНОЇ ВОДИ

Мета дослідю: визначити лужність даної проби природної води та дати їй якісну характеристику на основі отриманого результату.

Лужністю називають вміст у воді сполук, які можуть вступати у реакцію з сильними кислотами, тобто з іонами водню (H^+). Витрата кислоти визначає *загальну лужність води* (m). У звичайних природних водах лужність, як правило, залежить тільки від вмісту гідрокарбонатів лужноземельних металів. Гідрокарбонатні та карбонатні іони – найважливіша частина хімічного складу природних вод, оскільки основний внесок іонного складу в карбонатну твердість вод належить переважно гідрокарбонатам кальцію та магнію. Загальна лужність природної води практично тотожна карбонатній твердості та відповідає вмісту гідрокарбонатів. У цьому випадку значення рН води не перевищує 8,3.

Наявність розчинених карбонатів (CO_3^{2-}) та гідроксидів (OH^-) збільшує значення рН > 8,3. Та частина загальної лужності, що відповідає певної кількості кислоти, необхідної для зниження рН до 8,3, називають *вільною лужністю води* (p). Враховуючи, що загальна та вільна лужності знаходяться у стехіометричній залежності від вмісту іонів HCO_3^- , CO_3^{2-} та OH^- , по величині p та m можна визначити присутність та кількість цих іонів у пробі води.

Принцип методу. Лужність визначають титруванням проби води розчином сильної кислоти. Кількість розчину кислоти, витраченого до досягнення рН 8,3, еквівалентна вільній лужності. Кількість розчину кислоти, витраченого до досягнення рН 4,5, еквівалентна загальній лужності. Якщо рН води менша 4,5, то її лужність дорівнює нулю. Титрування до рН 4,5 менш точне, тому що на результат впливає наявність вільної CO_2 .

Кінцеву точку можна знаходити візуально або електрометрично. Електрометричне титрування рекомендують при аналізі більш забруднених вод. Лужність, особливо вільну, слід визначати негайно після взяття проби. Якщо це неможливо, то не пізніше, ніж через 24 години. Результат визначають у мг·екв/дм³.

Впливи, що заважають визначенню лужності: При візуальному титруванні визначенню заважає інтенсивне забарвлення проби води. Його усувають додаванням активованого вугілля або фільтруванням проби перед аналізом.

Заважає визначенню також вільний хлор (Cl_2) – він обезбарвлює індикатор. Хлор видаляють додаванням еквівалентної кількості 0,1н розчину тіосульфату натрію ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

Правильному визначенню переходу забарвлення при титруванні заважають великі концентрації вільної CO_2 , а також і CO_2 , що виділяється при високому вмісті карбонатів. Тому при більш точному визначенні лужності попередньо видаляють CO_2 продуванням повітря через воду.

Силікатні (SiO_3^{2-}), боратні (BO_3^{3-}), фосфатні (PO_4^{3-}), сульфідні (S^{2-}) іони та іони гумінових та інших слабких кислот титруються разом з

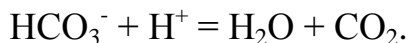
карбонатними (CO_3^{2-}) та гідроксидними (OH^-) іонами. Але звичайно ці іони присутні у природних водах у дуже малих концентраціях.

Хід визначення.

Вільна лужність (p). У конічну колбу на 200-250мл відміряють 100мл проби досліджуваної води. Додають 0,1мл (2 краплі) розчину індикатору фенолфталеїну та титрують (після появи рожевого забарвлення) на білому фоні 0,1н розчином соляної кислоти HCl до повного обезбарвлення (до рН 8,3). При цьому протікають реакції:



Загальна лужність (m). До тієї ж колби з пробою води (після визначення вільної лужності по фенолфталеїну) додають 0,1мл (2 краплі) розчину індикатору метилового оранжевого та ведуть титрування соляною кислотою до початку переходу забарвлення від жовтого до оранжевого. Через декілька хвилин, якщо забарвлення зникає, пробу дотитровують (рН 4,5).



При не дуже суворих вимогах до точності визначення титрування по метиловому-оранжевому провадять без продування проби води повітрям, звільненим CO_2 . Титрують із бюретки з ціною поділу 0,1мл; точність відліку – до 0,05мл.

Якщо лужність по фенолфталеїну дорівнює нулю, то загальна лужність зумовлена наявністю тільки гідрокарбонат-іонів. У переважній більшості природних вод іони HCO_3^- пов'язані тільки з іонами кальцію та магнію, тому, якщо лужність по фенолфталеїну дорівнює нулю, можна вважати загальну лужність води рівною її карбонатної твердості.

Розрахунок. Вільну лужність (p) та загальну лужність (m) у мг.екв/дм³ розраховують за формулами:

$$p = \frac{a \times k \times 0,1 \times 1000}{V}; \quad m = \frac{b \times k \times 0,1 \times 1000}{V};$$

де: a – об'єм 0,1н розчину соляної кислоти, витраченої на титрування по фенолфталеїну (до рН 8,3) мл;

b – загальний об'єм 0,1н розчину соляної кислоти, витраченої на титрування по фенолфталеїну та метиловому оранжевому (до рН 4,5) мл;

k – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину HCl до точного 0,1н;

V – об'єм проби води, що взяли для титрування мл.

Розчини та реактиви, що застосовують:

- 0,1н. розчин соляної кислоти HCl . Розбавити 8,5мл концентрованої HCl ч.д.а. дистильованою водою до 1л. Титр, або поправочний коефіцієнт (k) визначають по 0,1н. розчину натрію карбонату (Na_2CO_3).
- Фенолфталеїн, 0,5% розчин. Розчиняють 0,5г фенолфталеїну у 50мл 96% етилового спирту та додають 50мл дистильованої води.

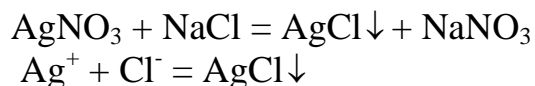
- Метилловий оранжевий, 0,05% розчин. Розчиняють 0,05г натрієвої солі метилового оранжевого у 100мл гарячої дистильованої води та після охолодження фільтрують.
Прилади та посуд: пристрій для продування повітря, вільного від CO₂ ; колби 200-250мл; бюретка 25мл; крапельниці для індикаторів.

ДОСЛІД 5. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХЛОРИД-ІОНІВ (Cl⁻) У ПРИРОДНІЙ ВОДІ АРГЕНТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ПО МОРУ

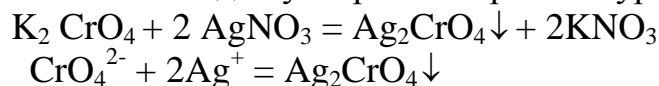
Мета дослідю: визначити вміст хлорид-іонів (Cl⁻) у даній пробі природної води аргентометричним методом та дати їй якісну характеристику на основі отриманого результату.

Внаслідок великої розчинності хлоридів, іони Cl⁻ присутні практично у всіх природних водах. Хлоридні іони не утворюють важкорозчинних мінералів і не накопичуються біогенним шляхом, бо вони мають високу міграційну здатність. Розчинність хлоридних солей натрію, калію, магнію та кальцію дуже висока (див. табл.3), тому іони Cl⁻ без перешкод мігрують з водами. Вони містяться у всіх природних водах – від слідів до десятків та сотень грамів на 1л у розсолах (до 60г/л у водах Тилігульського лиману). Домінуючого значення вони набувають переважно у високо мінералізованих водах і розсолах. Основними джерелами надходження іонів Cl⁻ у природні води є: хлористі мінерали з гірських порід, ґрунтів (особливо солончаків), скупчення солей; атмосферні опади; вулканічні викиди; стічні води промислових підприємств і господарсько – побутові відходи. Іони Cl⁻ не засвоюються рослинами та бактеріями і виділяються у вільному стані організмами тварин. У природних водах іони Cl⁻ найчастіше врівноважуються катіонами Na⁺ (NaCl), рідше – Mg²⁺ (MgCl₂) і Ca²⁺ (CaCl₂), у виняткових випадках K⁺ (KCl).

Принцип методу. Визначення хлорид – іонів по аргентометричному методу засновується на малій розчинності хлориду аргентуму (AgCl), що кількісно випадає з розчину при додаванні азотнокислого аргентуму до води, яка вміщує іони Cl⁻.



Після повного видалення галогенів надлишок іонів аргентуму вступає у реакцію з хромат-іонами, які додають у якості індикатора, та викликають зміну забарвлення внаслідок утворення червоно-бурого осаду Ag₂CrO₄.



По кількості витраченого на титрування AgNO₃ вирішують про кількість іонів Cl⁻ у даному об'ємі води. У результат визначення вносять поправку на виклик забарвлення, тому що хромовокислий аргентум (Ag₂CrO₄) має деяку невелику розчинність.

Аргентометричний метод по Морю можливо застосовувати при любому вмісті іонів Cl^- , але якщо їх концентрація менше 10 мг/л, то кінець реакції визначається менш виразно і похибка збільшується. Точність визначення методу - $\pm 1-3$ мг/л.

Цим методом визначають також іони інших галогенів (Br^- , I^-), що можуть знаходитись у даній пробі води. Але їхній вміст у більшості природних вод настільки незначний, що їм знехтують, та результат визначення виражають через Cl^- .

Визначенню Cl^- цим методом можуть заважати: кисла реакція води ($\text{pH}=6,5$), присутність H_2S та HS^- , а також значне забарвлення води. При кислій реакції води у пробу додають 2-3 краплі фенолфталеїну, вона усереднюється додаванням (по краплях) 0,05н. розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до появи слабо-рожевого забарвлення (від однієї краплі), яке знищується додаванням однієї краплі 0,05н. HNO_3 .

У природних водах спостерігають різний вміст іонів Cl^- , тому приступаючи до їхнього визначення, слід установити певний об'єм проби води та нормальність розчину AgNO_3 . При вмісті іонів Cl^- до 100мг/л слід брати на визначення 100мл води та 0,02н. розчин AgNO_3 . Якщо вміст іонів Cl^- від 100 до 250мг/л, слід брати 100мл води та 0,05н. розчин AgNO_3 . При вмісті іонів Cl^- від 250 до 800мг/л беруть 50мл проби та 0,1н. розчин AgNO_3 .

При визначенні хлоридів аргентометричним методом дуже важно закінчувати титрування при одному і тому ж перехідному забарвленні, яке здобуває рідина в кінці титрування. Для кращого уловлювання тону забарвлення в кінцевій крапці титрування поряд з пробю необхідно ставити, так званий «свідок». Розрізняють 2 види «свідків»:

- стандарт, що використовують при дуже малому вмісті іонів Cl^- (менше 15-10мг/л). Для приготування в іншу колбу приливають 100мл дистильованої води, вільної від найменших слідів Cl^- (проба з 10% розчином AgNO_3 у присутності HNO_3 , яку оставили стояти декілька годин), 1мл розчину K_2CrO_4 та точно відміряють до неї невелику кількість розчину AgNO_3 до перетворення забарвлення від світло-жовтого до темно-жовтого (для 0,02н. розчину AgNO_3 близько 0,18мл). Забарвлення, що з'явилося, буде стандартним для кінцевої крапки титрування. Такий стандарт недовговічний, тому його виготовляють безпосередньо перед роботою.
- «свідок», являє собою пробу, яку дещо недостатньо титрували, приблизно з такою ж кількістю осаду, індикатором, та в такій самій колбі. Цей «свідок» ставлять поряд з досліджуваною пробю та титрують її доти, поки колір не почне злегка відрізнятися від «свідка». «Свідок» застосовують при титруванні проб з вмістом хлорид-іонів більше 20 мг/л.

Визначення Cl^- добре проводити при вечірньому освітленні, та зовсім неприпустимо проводити титрування при прямому сонячному світлі.

Хід визначення. 100мл досліджуваної води відбирають піпеткою в конічну колбу на 250мл, додають 1мл (20 крапель) 10%-го розчину K_2CrO_4 та титрують 0,05н. розчином AgNO_3 до появи цегельно-червоного забарвлення, безперервно струшуючи колбу. При малому вмісті хлорид-

іонів вже від перших крапель AgNO_3 появляється цегельно-червоне забарвлення Ag_2CrO_4 , яке спочатку може зникати. Тому титрувати треба дуже обережно – додавати розчин AgNO_3 по одній краплі. Якщо ж вміст хлорид-іонів у пробі води значний, то при титруванні спочатку випадає лише білий осад AgCl , але при наближенні до кінця титрування появляється цегельно-червоне забарвлення, швидкість зникнення якого поступово сповільнюється. Кінець титрування визначається цегельно-червоним забарвленням, що вже не зникає при струшуванні колби від однієї доданої краплі. Забарвлення порівнюють зі «свідком».

Розрахунок. У результат титрування необхідно внести поправки на виклик забарвлення. При малому вмісті хлорид-іонів (титрування по стандарту) для ведення поправки достатньо відняти кількість мл розчину AgNO_3 , витраченого при приготуванні стандарту.

При більшому вмісті хлорид-іонів (титрування зі «свідком») поправка на виклик забарвлення визначається за допомогою досліду. Для цього у колбу відміряють 100мл дистильованої води (без хлорид-іонів, краще двічі перегнаної), додають 1мл розчину K_2CrO_4 та 200мг дрібно стертого сухого крохмалю. Кількість мл розчину AgNO_3 , що витратили при титруванні приготовленої рідини до певного кольору, визначає поправку Δ_{100} для об'єму проби у 100мл.

Поправка на виклик забарвлення (мл) віднімається від кількості мл розчину AgNO_3 , що пішло на титрування досліджуваної проби води. Для 0,1н. розчину AgNO_3 поправку на виклик забарвлення можна не враховувати.

Після введення поправки вміст хлорид-іонів провадиться за формулою:

$$[\text{Cl}^-] = 35,445 \times N \times n \times \frac{1000}{V}, \text{ мг/л}$$

де: 35,445 – кількість мг Cl^- , еквівалентне 1мл 1н. розчину AgNO_3 ;

N – нормальність розчину AgNO_3 ;

n – кількість мл розчину AgNO_3 , що пішло на титрування проби (після віднімання поправки на виклик забарвлення);

V – об'єм досліджуваної проби води (мл).

Розчини та реактиви, що застосовують:

- 0,05н. розчин AgNO_3 готують таким чином: 8,49 г AgNO_3 розчиняють дистильованою водою до 1л в мірній колбі. Розчин AgNO_3 треба зберігати в склянці з темного скла без доступу сонячного світла. Бюретку для титрування слід закривати темним чохлам, який можна знімати лише під час титрування, для запобігання випадання металевого аргентуму (чорний наліт) з розчину AgNO_3 .
- 0,05н. розчин NaCl – 2,9221г NaCl (х.ч.), просушеного в тиглі при 500-600°C до повного видалення вологи, розчиняють дистильованою водою до 1л в мірній колбі. Якщо беруть 0,05н. розчин KCl (х.ч.), то готують його таким же чином, але маса навішення дорівнює 3,7277г.

- 10% розчин K_2CrO_4 .

Визначення нормальності розчину $AgNO_3$.

Для визначення нормальності 0,05н. $AgNO_3$ застосовують точний 0,05н. розчин $NaCl$. У конічну колбу піпеткою відміряють 15мл точного розчину $NaCl$ та додають мензуркою дистильовану воду до загального об'єму 50мл. Додають 0,5мл розчину K_2CrO_4 та титрують розчином $AgNO_3$ до переходу забарвлення. Визначення повторюють, середню величину беруть за результат. Нормальність (N_1) розчину

$AgNO_3$ розраховують по формулі:
$$N_1 = N_2 \frac{a}{n}$$

де: а – кількість мл розчину $NaCl$;

N_2 – нормальність розчину $NaCl$;

n – кількість мл розчину $AgNO_3$.

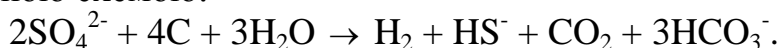
Посуд: конічні колби на 250мл; бюретка на 25мл з притертим краном; піпетка на 15мл; крапельниця для розчину K_2CrO_4 ; мензурка; скляна паличка.

ДОСЛІД 6. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СУЛЬФАТ-ІОНІВ (SO_4^{2-}) У ПРИРОДНІЙ ВОДІ

Мета дослідю: визначити вміст сульфат-іонів (SO_4^{2-}) у даній пробі природної води методом титрування нітратом плюмбуму з дітизоном у якості індикатора; надати природній воді якісну характеристику на основі отриманого результату.

Іони SO_4^{2-} мають добру рухливість, поширену у поверхневих природних водах. Вони поступаються іонам Cl^- у високо мінералізованих водах, але переважають у більшості мало- та помірно мінералізованих водах. Вміст сульфатних іонів на відміну від хлоридних, лімітується наявністю іонів кальцію Ca^{2+} , які утворюють малорозчинний $CaSO_4$ (ДР= $6,1 \cdot 10^{-5}$). У присутності інших солей розчинність $CaSO_4$ значно збільшується. Наприклад, у морській воді вміст іонів SO_4^{2-} збільшується до 2,7г/кг при вмісті іонів Ca^{2+} близько 0,208г/кг. При малому вмісті кальцію концентрація сульфат-іонів може досягати великих значень.

Сульфатні іони біологічно нестійкі та за відсутністю кисню (анаеробні умови) можуть відновлюватись до сірководню (H_2S). Процес такого роду називають *сульфатредукцією*. Він може відбуватись, наприклад, у глибинах деяких морів та водах нафтоносних родовищ під дією бактерій (*Mikrospira*) у присутності органічної речовини за приблизною схемою:



Присутність таких бактерій виявлено у водах нафтоносних родовищ на глибинах до 2000м. Надалі сірководень при контакті з повітрям знову окислюється до сірки: $2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$, а потім – до SO_4^{2-} .

Оскільки сірка є життєво важливим елементом у складі білків, амінокислот і багатьох інших сполук, вона активно захоплюється живою

речовиною. Рослини засвоюють сірку у формі SO_4^{2-} . З цим пов'язане біогенне накопичення сірки у гумусовому горизонті ґрунту. Отже ряд процесів затримує накопичення сірки в природних водах у міру зростання мінералізації.

Поверхневі і підземні води неглибоких горизонтів майже завжди містять сульфати. На великих глибинах, де відсутній кисень, часто залягають безсульфатні води.

Надходження сульфатів у воду пов'язане переважно з осадовими породами. Певне значення у збагаченні вод іонами SO_4^{2-} мають процеси окислення сульфідів, поширених у земній корі. Значна кількість сульфідів виділяється при вулканічній діяльності та окислюється до SO_4^{2-} . Низькі значення концентрації сульфат-іонів зумовлюються їх внесенням дощовими водами. У пустелях поверхневі і ґрунтові води збагачуються сульфатами при вилуговуванні солончаків, які містять, крім галіту, гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та мірабіліт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Деяка кількість сульфатів антропогенного походження потрапляє у поверхневі води при розкладанні промислових та побутових стічних вод, а також з атмосферними опадами при спалюванні палива.

Для визначення сульфатів у природних водах застосовують декілька аналітичних методів: комплексонометричний об'ємний, ваговий та метод титрування нітратом плюмбуму з дітизоном у якості індикатора. Результати визначення приводяться у міліграм-еквівалентах або у міліграмах сульфатів на 1л води: $1\text{мг.екв } \text{SO}_4^{2-} = 48,03 \text{ мг } \text{SO}_4^{2-}$; $1\text{мг } \text{SO}_4^{2-} = 0,0208\text{мг.екв } \text{SO}_4^{2-}$.

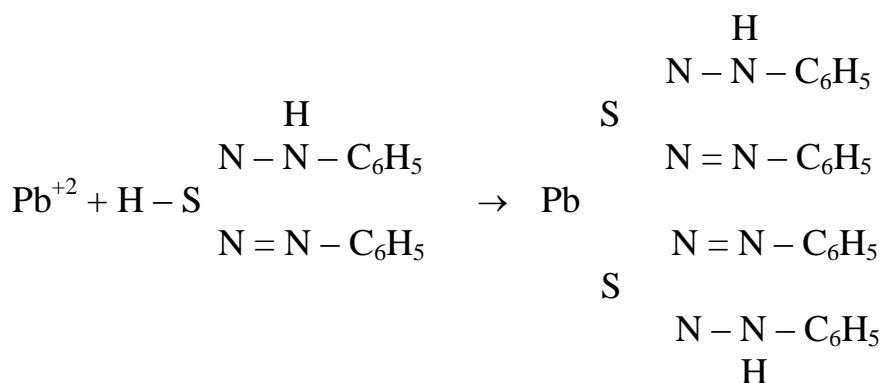
Якісне визначення сульфат – іонів проводять таким чином: приблизно 10мл проби досліджуваної води підкислюють у пробірці декілька ми краплями соляної кислоти (HCl) та додають близько 0,5мл 10% розчину хлориду барію (BaCl_2). Якщо вміст сульфатів від 5 до 50мг/л, то виникає опалесценція, або слабке помутніння. При більш високому вмісті сульфат-іонів у досліджуваній пробі випадає осад.

Метод титрування нітратом плюмбуму з дітизоном у якості індикатора заснований на реакції іонів плюмбуму з сульфатними іонами у водноспиртовій суміші, в результаті якої утворюється важкорозчинний сульфат плюмбуму (PbSO_4). У присутності спирту, що доданий у пробу води, розчинність PbSO_4 значно знижується. В результаті цього чутливість методу підвищується.

При досягненні крапки еквівалентності надлишок іонів плюмбуму реагує з індикатором дітизоном, у результаті чого утворюється дітизонат плюмбуму.

Метод дозволяє визначати 1мг сульфатів у пробі з похибкою $\pm 1-2\%$.

Визначенню заважають катіони, що можуть реагувати з дітизоном. Для їхнього усунення пробу води попередньо пропускають через колонку з каіонітом КУ-2 у H^+ - формі (про підготовку смоли див. нижче).



Хід визначення. 200-300мл (для визначення паралельних проб) води пропускають через колонку зі смолою (швидкість пропускання 6-8 крапель за хвилину). Перші 30мл відкидають, а ту частину, що осталась збирають у колбу.

Для титрування беруть 10-20мл (щоб вміст SO_4^{2-} був не менший, ніж 1мг), додають потрібну кількість спирту та дітizonу у такої кількості, щоб розчин набув зеленувато – синього кольору. Титрують нітратом плюмбуму дуже обережно з бюретки, постійно перемішуючи до переходу зеленувато – синього забарвлення у червоно – фіолетове. При появі бузкового відтінку нітрат плюмбуму додають по однієї краплі, інтенсивно струшуючи доти, поки синє забарвлення не перестане повертатися та після чергової краплі колір помітно не зміниться.

Якщо концентрація сульфат-іонів у пробі мала (10-20мг/л), то в колбу для титрування відбирають 50-100мл проби досліджуваної води, випарюють до 10мл без кип'ятіння, охолоджують, доливають 30мл спирту, а далі поступають, як описано вище.

Розрахунок. Концентрацію сульфатів (в мг/л) визначають за формулою:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n \times N \times 1000 \times 48,03}{V},$$

де: n – кількість розчину нітрату плюмбуму, що пішла на титрування (мл);

N – нормальність розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

V – об'єм проби води, яку взяли для визначення після пропускання її через катіоніт (мл).

Розчини та реактиви, що застосовують:

- 0,02н. розчин нітрату плюмбуму $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 3,31г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.) розчиняють у бідистильованій воді в мірній колбі на 1л. Нормальність розчину визначають по стандартному розчину сульфату калію.
- Індикатор дітizon. 0,1г дітizonу розтирають у порцеляновій ступці з 5г бензойної кислоти.
- 96% етиловий спирт.
- Розчин соляної кислоти HCl для катіоніту. Отримують розведенням концентрованої (12N) х.ч. HCl у співвідношеннях 1:3 та 1:12.
- 4% розчин їдкого натру NaOH. 40г х.ч. NaOH розчиняють у воді та доводять об'єм розчину до 1л бідистильованою водою.

Підготовка катіоніту КУ-2 до роботи. Свіжу смолу заливають водою на ніч. На наступний день воду зливають та заливають катіоніт 4N розчином соляної кислоти, залишаючи на добу. Таку процедуру повторюють доти, поки розчин над смолою перестане зафарбовуватися у жовтий колір. Потім проводять тренування смоли, послідовно заливаючи її 100мл 1N розчину їдкового натру (NaOH), дистильованою водою, 100мл 1N розчину соляної кислоти та знову водою. Так повторюють 10-12 разів; після останнього промивання кислотою смолу відмивають водою до нейтральної реакції по індикаторному папірцю. При заповненні колонки необхідно слідкувати, щоб в неї не було пухирців повітря. При роботі з катіонітом його необхідно періодично регенерувати. Критерієм насичення катіоніту є появлення фіолетових або червоних тонів замість чистого зеленувато-синього кольору проби (після пропускання її через катіоніт і додання до неї спирту та індикатору). Регенерування катіоніту проводять в колонці за допомогою пропускання скрізь неї 200-300мл 0,1N розчину соляної кислоти та дистильованої води до нейтральної реакції.

Посуд. Колонка зі смолою КУ-2; колби конічні на 250мл; циліндри на 50 та 100мл; піпетки на 10 та 50мл; бюретка на 25мл.

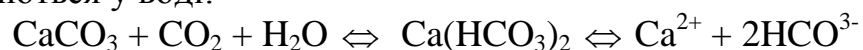
ДОСЛІД 7. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ КАЛЬЦІЮ (Ca^{2+}) У ПРИРОДНІЙ ВОДІ ТРИЛОНОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета дослідю: визначити вміст іонів кальцію у пробі досліджуваної води та зробити її якісну оцінку.

Кальцій серед лужних та лужноземельних металів має найвищий кларк – 3,6. Кларк – це масовий процент вмісту елемента у породах. Кальцієвий вміст у вапняках, мергелях та деяких інших породах може перевищувати 10% (досягати 40%). У живій речовині вміст кальцію становить 0,5%. Цей елемент бере активну участь у біологічних процесах, після відмирання організмів кальцій швидко переходить у мінеральну форму та надходить у ґрунт. Тому ґрунтові розчини є переважно кальцієвими, кальцій переважає і у ввібраному комплексі ґрунтів і порід.

Для слабомінералізованих вод характерним є домінуючий вміст кальцію серед катіонів. Гідрокарбонатні кальцієві води мають регіональне поширення у добре дренажованих місцевостях. Якщо мінералізація зростає, то відносний вміст кальцію (Ca^{2+}) швидко зменшується, що пояснюється порівняно обмеженою розчинністю сірчанокислих і низькою розчинністю вуглекислих солей кальцію. В результаті, при випарувальному концентруванні природних вод, яке трапляється в аридних умовах, безперервно виводяться з розчину величезні кількості Ca^{2+} у вигляді $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і CaCO_3 . Завдяки цьому кількість Ca^{2+} у природних водах майже не перевищує 1г/л. Лише в глибинних хлоридних кальцієвих розсолах вміст кальцію становить десятки г/л.

Джерелом надходження Ca^{2+} у природні води є вапняки, доломіти, гіпс, які розчиняються у воді:



Іони кальцію звільняються і надходять у води при вивітрюванні силікатів, які містять кальцій. Іони кальцію потрапляють у воду при фільтруванні її крізь ґрунт.

Для визначення вмісту іонів кальцію у природних водах застосовують **трилометричний метод**, що дозволяє визначати від 0,1 мг та вище Ca^{2+} у пробі води. Трилометричне визначення засновано на утворенні стійкого у сильно лужному середовищі (рН=12-13) комплексу іонів кальцію з трилоном Б. Для іонів Ca^{2+} специфічним індикатором є мурексид. Розчин комплексу мурексиду (пурпурату амонію) з кальцієм зафарбований у червоний колір, а вільна форма індикатора – у фіолетовий. Результат визначення виражають у мг.екв або у мг кальцію у 1л:

$$1\text{мг.екв } \text{Ca}^{2+} = 20,04 \text{ мг } \text{Ca}^{2+}; 1\text{мг } \text{Ca}^{2+} = 0,0499\text{мг.екв } \text{Ca}^{2+}.$$

Чутливість методу 0,4-0,6мгСа/л, похибка при середніх концентраціях $\pm 1\%$.

Впливи, що можуть заважати визначенню. Кількісному визначенню іонів Ca^{2+} у пробі природної води може заважати наявність іонів Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , незважаючи на те, що лише іони Ca^{2+} дають зафарбовану сполуку з мурексидом, а трилон Б вступає у взаємодію з Mg^{2+} , K^+ , Na^+ тільки після повного зв'язування Ca^{2+} . Якщо у 100мл води вміщується більше, ніж 3мг іонів, крапка переходу становиться менш виразною, тому що відбувається адсорбція частини мурексиду гідроксидом магнію, який утворюється у лужному середовищі. Іони K^+ та Na^+ впливають на чіткість переходу забарвлення тільки при дуже високих концентраціях, чого практично не буває при аналізі природних вод. Вплив іонів Mg^{2+} , K^+ , Na^+ усувається при розбавленні досліджуваної води дистильованою водою. Також заважають визначенню Ca^{2+} присутні у природних водах навіть у дуже невеликих концентраціях іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} . Одним із способів усунення цього впливу є додавання 0,5 – 1мл 25%-го розчину триетаноламіну. На хід визначення можуть впливати аніони HCO_3^- та CO_3^{2-} , а також присутні у невеликих кількостях PO_4^{3-} та SiO_3^{2-} . Для усунення їхнього впливу слід приступати до титрування відразу же після додавання NaOH .

Хід визначення. В конічну колбу відміряють піпеткою 50мл досліджуваної води та доводять об'єм проби бідистильованою водою до 100мл. Додають 2мл 2N розчину NaOH та 10-15мг сухої суміші індикатора. Потім титрують пробу 0,02N розчином трилону Б при безперервному перемішуванні. Перехід забарвлення від червоного до фіолетового сигналізує про кінець титрування.

Розрахунок. Вміст іонів Ca^{2+} у пробі досліджуваної води розраховують за формулою:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 20,04 \times N \times n \times \frac{1000}{V} \quad (\text{мг } \text{Ca}^{2+}/\text{л}), \text{ або}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = N \times n \times \frac{1000}{V} \quad (\text{мг.екв /л})$$

де: N – нормальність розчину трилону Б;

n – кількість розчину трилону Б, що витратився на титрування, мл;

V – об'єм проби води, мл.

Розчини та реактиви, що застосовують:

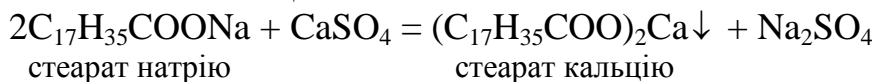
- 0,02N розчин трилону Б.
- розчин хлориду цинку ZnCl_2 для встановлення нормальності трилону Б (готують так же, що й для визначення загальної твердості).
- Суха суміш індикатору: 0,5г мурексиду та 9,5г NaCl розтирають у ступці. Суміш слід зберігати у склянці з притертою пробкою.
- NaCl х.ч.
- 2N розчин NaOH: 80г х.ч. NaOH розчиняють до 1л дистильованою водою.
- 25% розчин триетаноламіну.
- Бідистильована вода.

Посуд. Конічні колби на 200-250мл; бюретка на 25мл; піпетки на 2, 50мл; мірна колба на 100мл

ДОСЛІД 8. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ.

Мета досліду: визначити загальну твердість досліджуваної природної води; розрахувати вміст іонів магнію; зробити якісну оцінку води (для яких цілей можна її застосовувати).

Присутність у воді солей кальцію та магнію надають їй особливу властивість – твердість. Якщо природна вода вміщує у розчині велику кількість солей кальцію та магнію, то її називають *твердою водою*, у протилежність *м'якої води*, яка вміщує малу кількість солей кальцію та магнію, або зовсім не вміщує їх. Тверда вода непридатна для використання її у господарсько – побутової діяльності та багатьох потреб виробництва: у якості теплоносія, наприклад, для живлення парових котлів, тому що на їхніх стінках можуть утворитися щільні шари накипу, а це приводить до перегріву та швидкого руйнування котлів. В твердій воді інтенсивніше проходять процеси корозії. При використанні твердої води погано розварюються овочі та м'ясо, псується вигляд, смак та якість чаю, перевитрачається мило при пранні, до того ж тканини стають менш еластичними. Тверда вода не дає піни з милом, тому що розчинні солі натрію жирних кислот (пальмітинової та стеаринової) перетворюються у нерозчинні солі кальцію тих же кислот:



стеарат натрію

стеарат кальцію

М'яка вода потрібна для цілого ряду виробництв – для виготовлення штучного та синтетичного волокна, пластмаси, деяких сортів паперу і т. д.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну та загальну твердість.

Сумарний вміст солей кальцію та магнію у воді називається її *загальною твердістю*. Вона визначається молярною концентрацією еквівалента іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (ммоль/дм³):

$$\text{Тзаг.} = n\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) + n\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right),$$

де: n – кількість моль іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що вміщуються у 1дм³ води (ммоль);

або:
$$\text{Тзаг.} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{1/2M(\text{Ca}^{2+})} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{1/2M(\text{Mg}^{2+})} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{12},$$

де: $m(\text{Ca}^{2+})$, $m(\text{Mg}^{2+})$ – маса іонів, відповідно Ca^{2+} та Mg^{2+} , що вміщуються у 1дм³ води (мг);

Воду, твердість якої менша 4ммоль/дм³, називають м'якою, від 4 до 8ммоль/дм³ – середньою, понад 8ммоль/дм³ – твердою. У нашій країні припустима твердість води для господарсько – побутової діяльності ≤ 7 ммоль/дм³.

Природна вода вміщує розчинний CO_2 , тому можливе протікання реакції:

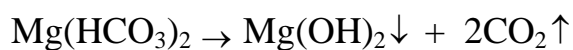
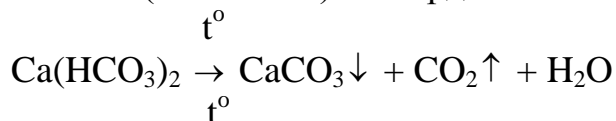


Концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді, що еквівалентна вмісту іонів HCO_3^- , визначає *карбонатну* (або тимчасову) твердість. А концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді, що еквівалентна вмісту аніонів сильних кислот – сульфатів (SO_4^{2-}) і хлоридів (Cl^-), визначає *некарбонатну* (постійну) твердість. Сума *карбонатної* (Тк) та *некарбонатної* (Тн) твердості складає *загальну* твердість (Тз):

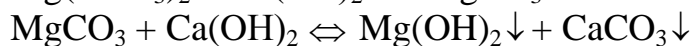
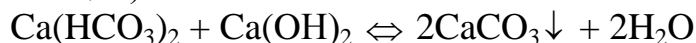
$$\text{Тз} = \text{Тк} + \text{Тн}.$$

Використання природної води у техніці та господарсько-побутової діяльності вимагає її попередньої очистки, в тому разі й пом'якшення (зниження твердості до певної норми).

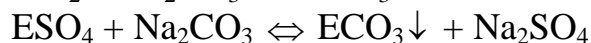
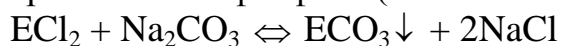
Карбонатна (тимчасова) твердість знижується в результаті кип'ятіння:

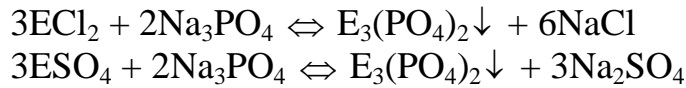


Карбонатну твердість можна усунути додаванням до води вапна (гідроксиду кальцію):



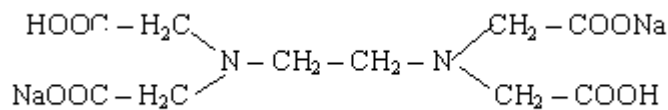
Усунення некарбонатної твердості відбувається при додаванні соди та фосфатів за рахунок переходу сульфатів і хлоридів кальцію та магнію у нерозчинні карбонати або фосфати ($E = \text{Ca}^{2+}$ та Mg^{2+}):



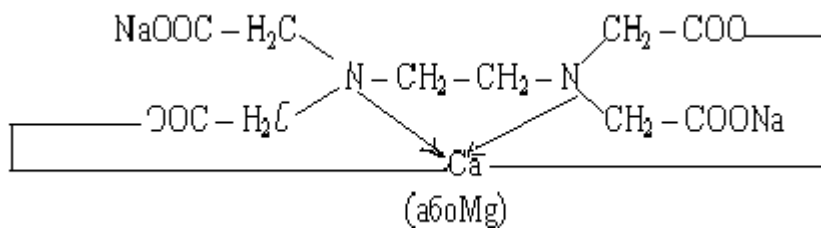
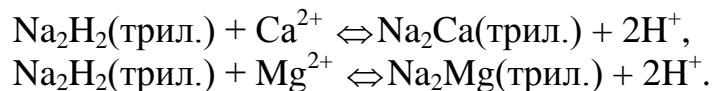


Ефективно очистити воду можна пропусканням її через колонку, що заповнена іонообмінною полімерною смолою. Серед таких іонітів розрізняють катіоніти та аніоніти. Катіоніти R – Н або R – Na вміщують катіони H^+ або Na^+ , що здатні заміщуватися на катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} . Аніоніти R – OH вміщують гідроксогрупи (OH^-), які здатні до обміну на аніони SO_4^{2-} або Cl^- (R – радикал, або залишок молекули, що з'єднана з функціональною групою). При контакті твердої води з іонітами відбувається обмін іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} на іони H^+ або Na^+ , а аніони SO_4^{2-} та Cl^- обмінюються на групи OH. Використовуючи іонообмінні полімерні смоли, можна одержати повне знесолення води. Для регенерації Н-катіоніту його слід обробити хлоридною або сульфатною кислотою; внаслідок цього іони Ca^{2+} та Mg^{2+} переходять у розчин, а катіоніт знову насичується іонами H^+ . Для регенерації аніоніту слід його обробити розчином лугу; у цьому разі увібранні аніони будуть витіснитися у розчин, а аніоніт насичуватиметься іонами OH^- .

Принцип методу. Для визначення загальної твердості застосовують *трилонометричний метод*. Він заснований на здатності трилону Б (двунатрієва сіль етилендіамінотетраоцтової кислоти)

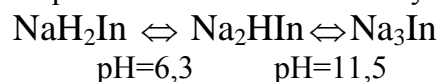


утворювати з іонами магнію та, особливо, кальцію малодисоційовані комплекси:

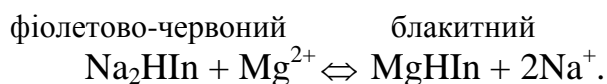


У якості індикатора використовують хромоген чорний (кислотно-лужний індикатор з трьома кольорами переходу забарвлення розчину):

винно-червоний блакитний жовтувато-сірий



Хромоген чорний утворює з іонами Mg^{2+} малодисоційований комплекс фіолетово-червоного кольору, а при відсутності іонів Mg^{2+} розчин зафарбовується у блакитний колір:



Сполука магнію з індикатором більш дисоційована, ніж комплекс магнію з трилономБ. Тому, при добавленні трилону, магній із комплексу з хромогеном переходить у сполуку з трилоном:



Отже, при титруванні трилоном спочатку з ним сполучаються іони Ca^{2+} , а потім іони Mg^{2+} . При переході іонів магнію із комплексу з хромогеном у сполуку з трилоном розчин змінює фіолетово-червоне забарвлення на блакитне.

Оскільки індикатор змінює своє забарвлення не тільки у залежності від вмісту магнію, а й від рН розчину, то у розчин, що титрують, добавляють буфер ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), який підтримує $\text{pH} \approx 10$.

Трилонометричний метод є найбільш швидкий метод визначення суми кальцію та магнію у воді. Середня похибка методу $\approx 2\%$.

Попередні вказівки. Цей метод застосовують для вод різної мінералізації, але, враховуючи слабо лужну реакцію у розчині при титруванні, не слід мати концентрацію іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у пробі води більше, ніж 0,5мг.екв. Тому, при відборі води для титрування треба дотримуватися наступних значень:

Ca^{2+} та Mg^{2+} (мг.екв/л).....	0,5-5	5-10	10-20	20-50
Об'єм води для титрування,				
(мл).....	100	50	25	10

Індикатор хромоген чорний, який застосовують для даного методу, є дуже чутливим реактивом на багато важких металів, тому присутність їх катіонів у пробі заважає визначенню, тому що утворює розмитий (не різкий) перехід забарвлення розчину. Так, присутність іонів при вмісті $[\text{Fe}^{2+}] \geq 20\text{мг/л}$; $[\text{Fe}^{3+}] \geq 20\text{мг/л}$; $[\text{Al}^{3+}] \geq 20\text{мг/л}$; $[\text{Cu}^{2+}] \geq 0,3\text{мг/л}$ визначенню заважають. Навіть сліди іонів Cu^{2+} можуть зовсім спотворити результати титрування, тому для усунення впливу Cu^{2+} у пробу води додають 1мл 2% розчину Na_2S , а у разі присутності іонів Mn^{2+} – 5 крапель 1% розчину солянокислого гідроксиламіну ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Іони інших важких металів титруються трилоном також, як і Ca^{2+} та Mg^{2+} , не заважаючи забарвленню.

Хід визначення. У конічну колбу об'ємом 200мл відміряють піпеткою певний об'єм досліджуваної води та додають дистильовану воду до загального об'єму 100мл, 5мл буферного розчину та декілька крапель розчину індикатора. Рідину ретельно перемішують та потім титрують 0,02н. розчином трилону Б до переходу забарвлення від фіолетово-червоного до блакитного. Кінець титрування більш помітний, якщо поряд поставити заздалегідь перетитровану пробу, до кольору якої й слід титрувати; при подальшому добавленні трилону інтенсивність його кольору не змінюється.

Розрахунок. Сумарний вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (мг.екв/л) розраховують за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{nN1000}{V},$$

де: n – кількість розчину трилону Б, витрачена на титрування, мл;

N – нормальність розчину трилону Б, г.екв/л;

V – об'єм води, що брали для визначення, мл.

Розчини та реактиви, що застосовують:

- 0,02н. розчин трилону Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 3,72г препарату трилону Б розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 1л та доводять об'єм до мітки.
- Розчин ZnCl_2 : 0,3269г металевого гранульованого х.ч. цинку (попередньо очищеного концентрованою HCl , промитого водою та висушеного до повного видалення вологи) переносять у мірну колбу на 1л, додають 10-15мл бідистильованої води та 3мл концентрованої HCl . Після повного розчинення цинку об'єм рідини у колбі доводять бідистильованою водою до мітки – цей розчин точно 0,01н.
- Буферний розчин: 20г х.ч. NH_4Cl розчиняють у дистильованій воді, додають 100мл концентрованого розчину NH_4OH та доводять дистильованою водою об'єм до 1л.
- Розчин індикатору хромогену чорного: 0,5г х.ч. препарату розчиняють у 10мл буферного розчину та доводять до 100мл етиловим спиртом.

Визначення нормальності розчину трилону Б: у конічну колбу на 200мл додають 10мл стандартного розчину хлориду цинку (ZnCl_2), дистильовану воду до загального об'єму 100мл, 5мл буферного розчину, декілька крапель розчину індикатору. Рідину ретельно перемішують а потім титрують трилоном Б так же, як при визначенні суми Ca^{2+} та Mg^{2+} . Розрахунок нормальності трилону Б проводять за формулою:

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1},$$

де: N_1 – нормальність трилону, г.екв/л;

N_2 – нормальність стандартного розчину хлориду цинку (ZnCl_2), г.екв/л;

V_2 – об'єм стандартного розчину хлориду цинку (ZnCl_2), мл;

V_1 – об'єм трилону, що пішов на титрування, мл.

Посуд: бюретка на 25мл; конічні колби на 200мл; піпетка на 1мл; крапельниця для індикатору; циліндр на 100мл.

РОЗРАХУНОК ВМІСТУ ІОНІВ МАГНІЮ (Mg^{2+}) У ПРИРОДНІЙ ВОДІ.

Магній за своїми хімічними властивостями близький до кальцію (кларк – 2,1), проте характер міграції магнію інший. Біологічна активність його менша, у ввібраному комплексі порід магній зв'язується слабше, ніж кальцій; цей елемент входить до складу вторинних силікатів.

Магній є майже в усіх типах природних вод, проте нечасто домінує серед катіонів. Краща розчинність сульфату й гідрокарбонату магнію порівняно з сульфатом і гідрокарбонатом кальцію сприяє зростанню концентрації Mg^{2+} у природних водах. Концентрація солей магнію зазвичай не перевищує концентрацію солей кальцію.

Надходження іонів Mg^{2+} пов'язано переважно з розчиненням доломітів, мергелів або продуктів вивітрювання порід.

Магній визначають у питних та поверхневих водах, а іноді й у таких стічних водах, де солі магнію представляють собою частину відходів виробництва. Для визначення вмісту магнію достатньо розрахувати його по результатам визначення загальної твердості води та вмісту кальцію. Результати визначення виражають у мг.екв/л: $1\text{мг.екв } Mg^{2+} = 12,1\text{мг } Mg^{2+}$; $1\text{мг } Mg^{2+} = 0,08226\text{ мг.екв } Mg^{2+}$.

Розрахунок. Концентрацію магнію розраховують по різниці між витраченими на титрування об'ємами розчину трилону Б на визначення загальної твердості та на визначення вмісту кальцію:

$$[Mg^{2+}] = 0,02 \cdot 1000 \left(\frac{a}{V_1} - \frac{b}{V_2} \right) \text{ (мг.екв/л)},$$

де: a – об'єм 0,02н. розчину трилону Б, витраченого на визначення загальної твердості, мл;

b – об'єм 0,02н. розчину трилону Б, витраченого на визначення вмісту кальцію, мл;

V_1 – об'єм проби води, що взяли для визначення загальної твердості, мл;

V_2 – об'єм проби води, що взяли для визначення вмісту кальцію, мл.

Або по результатам визначення загальної твердості води та вмісту кальцію:

$$[Mg^{2+}] = T_{\text{заг.}} - [Ca^{2+}] \text{ (мг.екв/л)},$$
$$[Mg^{2+}] = 12,1(T_{\text{заг.}} - [Ca^{2+}]) \text{ (мг/л)}.$$

ДОСЛІД 9. ВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНАТНОЇ (ТИМЧАСОВОЇ) ТВЕРДОСТІ ВОДИ.

Мета дослідю: Визначити карбонатну твердість досліджуваної проби природної води; розрахувати не карбонатну твердість; зробити якісну оцінку даної води; надати рекомендації щодо усунення різних видів твердості. Розрахувати сумарний вміст іонів калію та натрію; розрахувати суму іонів у досліджуваній пробі природної води та визначити її тип за класифікацією О.О.Алекіна.

Визначення карбонатної твердості води полягає у визначенні концентрації гідрокарбонат – іонів HCO_3^- та еквівалентної їм концентрації іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Пробу води титрують розчином соляної кислоти у присутності індикатора метилового оранжевого до переходу забарвлення від жовтого до оранжевого. Метилловий оранжевий – це кислотно-основний індикатор, що змінює свій колір від червоного ($pH < 3,1$) до жовтого ($pH > 4,4$), при проміжних значеннях $3,1 < pH < 4,4$ – колір оранжевий.

Аніон HCO_3^- гідролізується у воді:



Тому, якщо карбонатна твердість (T_k) > 0, вода має лужну реакцію середовища, та при додаванні індикатора метилового оранжевого розчин зафарбовується у жовтий колір. При титруванні проби води розчином HCl протікає реакція нейтралізації:



Іони H^+ нейтралізують кількість іонів OH^- , що еквівалентне концентрації іонів HCO_3^- , та розчин змінює колір на оранжевий.

Хід визначення. У конічну колбу на 200мл відміряють 100мл проби досліджуваної води, додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого та титрують 0,1н. розчином HCl до появи стійкого оранжевого забарвлення.

Розрахунок. Карбонатну твердість (T_k) розраховують за формулою:

$$T_k = \frac{nN1000}{V} \text{ мг.екв/л,}$$

де: n – кількість розчину HCl , що пішов на титрування, мл;

N – нормальність розчину HCl , що пішов на титрування, г.екв/л;

V – об'єм проби досліджуваної води, мл.

Розчини та реактиви, що застосовують:

- 0,1н. розчин соляної кислоти HCl . Розбавити 8,5мл концентрованої HCl ч.д.а. дистильованою водою до 1л. Титр, або поправочний коефіцієнт (k) визначають по 0,1н. розчину натрію карбонату (Na_2CO_3).
- Метилловий оранжевий, 0,05% розчин. Розчиняють 0,05г натрієвої солі метилового оранжевого у 100мл гарячої дистильованої води та після охолодження фільтрують.

Прилади та посуд: колби на 200мл; бюретка на 25мл; крапельниця для індикатору.

РОЗРАХУНОК НЕКАРБОНАТНОЇ (ПОСТІЙНОЇ) ТВЕРДОСТІ ВОДИ.

Постійна твердість є однією з важливих для технічних цілей характеристик якості води. Некарбонатну твердість характеризує ту твердість, що остається після кип'ятіння води. Тому її величина залежить від концентрації іонів кальцію та магнію, що після кип'ятіння врівноважуються іонами SO_4^{2-} та Cl^- . Цю частину твердості води легко знайти по різниці між загальною та карбонатною твердістю її.

Після визначення загальної та карбонатної твердості розраховують некарбонатну (постійну) твердість за формулою:

$$T_n = T_{\text{заг.}} - T_k \text{ (мг.екв/л).}$$

РОЗРАХУНОК ВМІСТУ СУМИ ІОНІВ НАТРІЮ (Na^+) ТА КАЛІЮ (K^+) У ПРИРОДНІЙ ВОДИ

Іони натрію серед катіонів найпоширеніші – вони складають більше половини загального вмісту усіх інших катіонів у природній воді. Як й хлоридні іони вони переважають у сильно мінералізованих водах. У мало мінералізованих водах вміст Na^+ знаходиться у межах декількох мг/л, але з підвищенням мінералізації концентрація Na^+ різко підвищується.

Вміст іонів K^+ зазвичай значно нижче, ніж іонів Na^+ . Найбільший відсоток вмісту іонів K^+ може досягати десятків та спостерігається у мало мінералізованих водах. При підвищенні мінералізації концентрація K^+ відносно Na^+ падає до декількох відсотків.

Більший вміст іонів Na^+ у порівнянні з вмістом іонів K^+ пояснюється з одного боку кращим поглинанням K^+ поглинаючим комплексом порід та ґрунтів, а з іншого боку – тим, що K^+ , необхідний для живлення рослин, витягається ними у значно більших кількостях, ніж Na^+ . У глині вміст K^+ вищий, ніж Na^+ , завдяки більшій його адсорбції. А у морській воді в результаті поглинання K^+ породами, його вміст значно менший. Таким чином, незважаючи на меншу розчинність солей натрію, ніж калію, іони Na^+ знаходяться у природних водах у значно більшій концентрації.

Сумарний вміст іонів Na^+ та K^+ , якщо він не визначається безпосередньо аналітичними методами, оцінюють по різниці між сумою мг-екв головних аніонів та сумою мг-екв головних катіонів. При цьому враховують тільки іони, вміст яких $>0,1$ мг-екв. Визначення за допомогою розрахунку є найменш точним, тому що на нього припадають усі похибки окремих визначень. У разі, якщо сума мг-екв аніонів виявляється меншою суми мг-екв катіонів, то враховують, що іони Na^+ та K^+ відсутні. У тому випадку, коли ця розбіжність значно більша 3% по відношенню до суми всіх іонів при загальній мінералізації води >300 мг/л та більше 5% при загальній мінералізації води < 300 мг/л, можна думати, що при аналізі допущені значні помилки.

Для перерахунку отриманого вмісту суми ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) з (мг-екв) у (мг/л) треба отримане значення помножити на емпіричний коефіцієнт, що дорівнює 25 для прісних вод та 24 для мінералізованих (за О.М. Кашинським).

Наприклад. Аналіз води дав наступні результати, мг/л:

Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
50,1	15,2	210,5	24,0	7,1

Переведемо їх у мг-екв/л:

Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
2,5	1,25	3,45	0,5	0,2
$\Sigma_{\text{катіонів}} = 3,75$		$\Sigma_{\text{аніонів}} = 4,15$		

$$[\text{Na}^+ + \text{K}^+] = \Sigma_{\text{аніонів}} - \Sigma_{\text{катіонів}} = 4,15 - 3,75 = 0,4 \text{ (мг-екв/л);}$$

$$[\text{Na}^+ + \text{K}^+] = 0,4 \cdot 25 = 10 \text{ (мг/л).}$$

РОЗРАХУНОК ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ІОНІВ (\sum_i).

Загальний вміст іонів розраховують підсумовуванням значень, встановлених визначенням концентрацій іонів у природній воді аналітичним та розрахунковим методами:

$$\sum_i = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+ + \text{K}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \text{ (мг/л)}.$$

Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт

1. Які іони, що вміщуються у природних водах, належать до головних (макрокомпоненти)?
2. Яке співвідношення між головними катіонами та аніонами спостерігають у прісній та морській воді?
3. Які форми вираження концентрацій розчинених у воді речовин застосовують у гідрохімічних розрахунках?
4. Розрахуйте, скільки води та хлориду натрію треба взяти, щоб отримати 500мл 20%-го розчину, щільність якого дорівнює 1,133г/см³? Чому дорівнюють титр, молярна, молярна та нормальна концентрації цього розчину?
5. Скільки грамів CaSO₄ вміщується у 10мл розчину, молярна концентрація якого дорівнює 0,2 моль/дм³? Розрахуйте титр та молярну концентрацію еквіваленту (нормальну) цього розчину.
6. Скільки мл 30%-го розчину КОН треба взяти для приготування 3л 0,5М розчину? Розрахуйте титр та молярну концентрацію еквіваленту (нормальну) цього розчину. Щільність 30%-го розчину КОН =1,34г/см³.
7. На приготування 500мл розчину взяли 2,5г Na₂CO₃. Розрахуйте титр, молярну та нормальну концентрації цього розчину.
8. Яким чином мінералізація води впливає на форми знаходження головних іонів?
9. Що називають карбонатною системою?
10. Як температура води впливає на значення констант дисоціації карбонової кислоти?
11. Що називають загальною лужністю та карбонатною лужністю води?
12. З чим пов'язане походження аніонного складу природних вод?
13. Якими причинами обумовлено походження катіонного складу природних вод?
14. Які форми обробки результатів гідрохімічного аналізу природних вод ви знаєте?
15. Як зображують дані про хімічний склад природних вод за формулою Курлова?
16. Як зображують дані про хімічний склад природних вод за класифікацією О.О.Алекіна?

17. Як зображують дані про хімічний склад та мінералізацію природних вод за іншими класифікаціями? (В.О.Олександров, М.Г.Валяшко, В.О. Сулін) Для яких типів вод їх застосовують?
18. Які типи графічного зображення даних про хімічний склад води ви знаєте?
19. Присутність яких іонів у воді зумовлюють її твердість?
20. Які хімічні реакції відбуваються при додаванні до твердої води Na_2CO_3 або $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
21. Солі яких металів зумовлюють карбонатну (тимчасову) твердість природної води? Назвіть основні методи усунення тимчасової твердості води.
22. Що називають некарбонатною (постійною) твердістю природної води? Охарактеризуйте основні методи її усунення.
23. Чому тверду воду не можна застосовувати для отримання пари на ТЕС? Який метод зм'якшення води називають термічним? Напишіть хімічні реакції, що протікають при зм'якшенні води цим методом.
24. Як визначають загальну, карбонатну та некарбонатну твердість води?
25. У 1дм^3 води вміщується 38мг іонів Mg^{2+} та 108мг іонів Ca^{2+} . Розрахуйте загальну твердість води та масу натрію карбонату, що необхідно додати у воду для її зм'якшення.
26. В яких одиницях виражається твердість води? Чому дорівнює некарбонатна твердість води, у 10дм^3 якої вміщується $0,5\text{г}$ MgCl_2 ? Яку масу Na_2CO_3 треба додати, щоб її усунути?
27. Розрахуйте карбонатну твердість, якщо на титрування 100см^3 води треба було 5см^3 розчину HCl з концентрацією $0,1\text{моль/дм}^3$. Яку масу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необхідно додати у 1м^3 води для її усунення?
28. Розрахуйте загальну твердість води, якщо на реакцію з солями твердості, що вміщуються у 100см^3 води, треба було 4см^3 розчину трилону Б з концентрацією $0,1\text{моль/дм}^3$. Яку масу фосфату натрію Na_3PO_4 необхідно додати у 500дм^3 води для її усунення?
29. У чому сутність іонітного способу усунення твердості природної води? Через іонітний фільтр пропустили 200см^3 води, загальна твердість якої 4ммоль/дм^3 . Скільки моль еквівалентів Mg^{2+} та Ca^{2+} затримано фільтром, якщо твердість води знижена до $0,5\text{ммоль/дм}^3$?
30. Які хімічні реакції протікають при кип'ятінні води, що вміщує гідрокарбонати кальцію та магнію? Розрахуйте карбонатну твердість води, якщо у 1дм^3 її вміщується по $0,8\text{г}$ цих солей.
31. Мінералізована вода вміщує $0,38\text{г/дм}^3$ іонів кальцію та $0,08\text{г/дм}^3$ іонів магнію. Розрахуйте загальну твердість води та масу Na_3PO_4 , яку необхідно додати у $5,6\text{м}^3$ води для її усунення?
32. Загальна твердість води дорівнює $7,2\text{ммоль/дм}^3$; у результаті пропускання її через іонообмінний фільтр твердість знизилась до

0,5ммоль/дм³. Скільки мегамолей еквівалентів Mg²⁺ та Ca²⁺ затримано фільтром?

Розділ IV. Органічна речовина у природній воді

Основною відмінністю природних вод є наявність органічної речовини, крім неорганічної. У воді існує життя, тому й повинні бути наслідки його прояву. За походженням органічні речовини поділяються на ті, що надходять ззовні (з водозбірної площі) та інші, що утворюються безпосередньо у водоймі. До першої групи належать переважно органічні речовини, які надходять з промисловими і побутовими стічними водами, і гумусові речовини, які вимиваються з ґрунтів торфовищ, лісового перегною, тощо. Для поверхневих вод суші природні утворення надзвичайно суттєві.

У процесі ґрунто- й торфоутворення залишки відмерлих рослин і меншою мірою – тваринних організмів під впливом фізичних, хімічних і біохімічних чинників глибоко змінюються за складом. Іноді ці зміни за сприятливих умов трапляються настільки глибоко, що приводять до повного розпаду органічної речовини на простіші неорганічні сполуки. Проте часто при обмеженому доступі кисню розкладання органічної речовини уповільнюється і утворена частина продуктів напіврозпаду мінералізується не повністю. Під впливом хімічних та біохімічних процесів утворюються продукти вторинного синтезу, переходячи у комплекс органічних сполук, які дістали назву *гумус* чи *перегній*. Така природа гумусу різних ґрунтів, торф'яників, сапропелітів та інших органічних сполук.

Слід відзначити присутні у гумусі гумінові та фульвокислоти. Їх елементарний склад у відсотках такий: гумінові – С - 52 ÷ 62; Н - 3,0 ÷ 4,5; N - 3,5 ÷ 4,5; О - 32 ÷ 39; фульвокислоти – С - 44 ÷ 48; Н - 4,0 ÷ 5,5; N - 1,5 ÷ 2,5; О - 44 ÷ 48.

Гумінові кислоти – високомолекулярні сполуки, які включають циклічні утворення і ряд функціональних груп (фенолгідроксильні, карбоксильні, аміногрупи тощо). Гумінові кислоти мають колоїдні властивості.

Фульвокислоти – також високомолекулярні сполуки типу оксикарбонових кислот, проте з меншою кількістю вуглеводних атомів і більш вираженими кислотними властивостями.

Обидві кислоти характерні для гумусу. Вони не містяться у живих рослинних та тваринних тканинах.

Природні води вимивають з ґрунту деяку частину гумусових речовин та інших проміжних продуктів розпаду й гумініфікації. Особливо легко це трапляється у ґрунтах, ввібраній комплекс яких насичений воднем (кислі ґрунти). Тому води торф'яників і боліт завжди забарвлені у

жовтий, а іноді – у коричневий колір. Після надходження в річки, які добре аеруються, а потім – в озера і моря органічна частина складу води змінюється, і розпочатий у ґрунтах процес окислення завершується для більшості органічних речовин переходом у прості неорганічні сполуки. Інша, стабільніша частина залишається в розчині й накопичується у водоймах.

При формуванні складу природних вод гумусові кислоти надзвичайно важливі. Маючи сильну кислотність, вони поряд з діоксидом вуглецю надають воді властивостей агресивності до гірських порід. Гумусові кислоти здатні утворювати комплексні сполуки з різними металами, особливо важкими, які завдяки цьому є однією з головних форм для перенесення багатьох мікроелементів природними водами.

Інша група органічних речовин, які утворюються безпосередньо у водоймі, зумовлюється безперервними й одночасними процесами утворення первинної органічної речовини та її розкладання. Первинна органічна речовина продукується синтезувальними рослинами і хемосинтетичними бактеріями. На основі цієї речовини організми, споживаючи її, утворюють складніші види органічної матерії. Виникає харчовий ланцюг: рослини → рослиноїдний зоопланктон і зообентос → хижий зоопланктон і зообентос → риби → крупні хижі риби.

Отже, у воду потрапляють продукти життєдіяльності згаданих організмів (екскременти, напівпереварена їжа) й тіла відмерлих організмів. Всі змінення органічної речовини переважно пов'язані з життєдіяльністю бактерій. Мікроорганізми, які населяють воду, перетворюють складні органічні речовини на прості. При цьому частина біохімічно стійких речовин, яка може протягом тривалого часу існувати у воді, утворює так званий водний гумус, який відрізняється від ґрунтового й зумовлений пектиновопротеїдним комплексом. Зменшення його вмісту у водоймі пов'язане не лише з хімічним і біохімічним впливом, а й переважно з адсорбцією завислими частинками. Проте більшість органічних речовин нестійка і в аеробних умовах розпадається до простіших неорганічних сполук. Цей процес закінчується, коли бактерії вже не можуть використовувати притаманну органічним речовинам акумульовану енергію.

Мікроорганізми поділяють на аеробні (життєдіяльність яких триває при наявності кисню) та анаеробні (їх життєдіяльність може тривати як при нестачі, так й при повній відсутності кисню). До аеробних належать, наприклад, нітрифікуючі бактерії; до анаеробних – бактерії, що спричиняють метанове бродіння або відновлюють сульфати до сірководню.

Розпад органічної речовини залежить від розкладання білкових речовин, які є високополімерними сполуками з набору складових одиниць, а також від амінокислот. Останні виділяються з білків під впливом

протеолітичних ферментів (своєрідних органічних каталізаторів) і є органічними кислотами з аміногрупою, наприклад, $R-CHNH_2-COOH$, де R-це органічний радикал певної будови. Білок містить функціональні групи: гідроксильні, карбоксильні, амінові тощо; продукти, що виникають внаслідок розпаду білка, легко реагують з іншими органічними сполуками. Кінцеві продукти повного розпаду білка в анаеробних умовах, отримані з головних елементів білкової молекули, такі: C – CH_4 , CO_2 ; N – NH_3 ; H – NH_3 , H_2S , H_2O , CH_4 ; O – H_2O , CO_2 , $H_2PO_4^-$; S – H_2S , FeS ; P – $H_2PO_4^-$; Fe – FeS .

Розпад органічної речовини в природних водах називається *процесом мінералізації*. Він має важливе значення як для розпаду залишків організмів і продуктів їх життєдіяльності у водоймі, так й для регенерації (повернення у воду) ряду елементів, необхідних для живлення водних рослин – C, N, P.

Загальна концентрація органічних речовин у природних водах коливається в широких межах. Найбільшою вона є у болотних водах і річках з болотним живленням – до 50мг/л і навіть вище. Висока концентрація органічних речовин іноді трапляється в підземних водах, зв'язаних з нафтоносними родовищами. Переважно збільшені концентрації виникають у водах, забруднених промисловими та побутовими стічними водами.

Незабруднені природні водойми звичайно містять мало органічних речовин. Так, в океані концентрація органічної речовини становить лише 1,98 – 5,42мг/л, а в річках – у середньому 20мг/л.

Незважаючи на велику кількість форм, органічні сполуки складаються в основному з вуглецю, кисню й водню, які становлять 98,5% маси. Крім того, в малих кількостях присутні азот, фосфор, сірка, калій, кальцій та інш.

Прямого методу надійної кількісної оцінки органічної речовини немає. Найпоширенішим є метод характеристики вмісту органічної речовини за кількість атомарного кисню у міліграмах, який витрачається на її окиснення в 1л води. Це так звана *окиснюваність води*.

Залежно від окисника, який використовують, розрізняють перманганатну (окисник $KMnO_4$) та біхроматну (окисник $K_2Cr_2O_7$) окиснюваності, що характеризують якісно різні компоненти органічних речовин. У прісних водах величина перманганатної окиснюваності (ПО), виражена в мг/л щодо O, близька до величини ПО органічного вуглецю (0,65-1,1). Використання біхроматної окиснюваності (БО) дає більш повне окиснення органічних речовин, крім деяких білкових сполук. З біхроматною окиснюваністю ототожнюють поняття *хімічного споживання кисню* (ХСК), що виражають також в мг/л щодо атомарного O.

Непрямі уявлення про кількість органічної речовини дає *біохімічне споживання кисню* (БСК), тобто кількість кисню, який споживається за

певний час при біохімічному окисненні у воді речовин в аеробних умовах; виражається в мг мг/л щодо молекулярного кисню O_2 .

ЕКПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

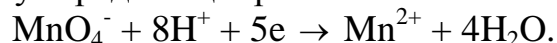
ДОСЛІД 10. ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРМАНГАНАТНОЇ ОКИСЛЮВАНОСТІ ПРИРОДНОЇ ВОДИ (ПО КУБЕЛЮ).

Мета досліджу: визначити окислюваність проби досліджуваної природної води та за результатом зробити висновок про вміст органічного вуглецю в даній пробі.

Величина окислюваності води характеризує вміст речовин, які здатні окислюватися; такими можуть бути як органічні, так й деякі неорганічні сполуки. Кількість кисню (мг О/л), що еквівалентне витраті окисника, характеризує величину окислюваності. Якщо усунути вплив неорганічних домішок, що заважають визначенню (Fe^{2+} , NO_2^- , H_2S , SO_3^{2-}) або внести поправку на їх вміст, то результати визначення окислюваності дають непряме уявлення про вміст органічних сполук у воді. Ступінь окислення різних органічних сполук перманганатом неоднакова – так, наприклад, відносна ступінь окислення водорозчинних білків значно менша у порівнянні з ґрунтовими гумусовими сполуками. Тому пропорційність між величиною перманганатної окислюваності та вмістом у воді органічної речовини не настільки показова, як при біхроматній окислюваності. Але, незважаючи на умовність метода Кубеля, він широко застосовується, що можна пояснити доброю відтворюваністю та простотою виконання.

Попередні вказівки. Визначення окислюваності бажано робити у свіжо відібраних пробах води. Якщо це неможливо, то проби питних вод консервують додаванням у склянки на 500мл (тільки не поліетиленові) з водою по 0,1мл H_2SO_4 (1:2). Склянки повинні бути з притертими пробками. Проби природних вод консервують, якщо вони не можуть бути аналізованими протягом 24 годин. Склянки зберігають у холодильнику. Весь посуд, що використовують, повинний бути вимитим сірчано-хромовою сумішшю.

Принцип методу. Окислення проводять 0,01н. розчином $KMnO_4$ у сірчаноокислому середовищі при кип'ятінні. Схема реакції така:



Правильні результати можна отримати лише при надлишку $KMnO_4$ – тому необхідно, щоб при кінці окислювання у пробі залишалось ще близько 40% $KMnO_4$. Аналітичні дані показують, що у водах відкритих водоймищ відношення кисню за перманганатною окислюваністю до органічного вуглецю в середньому близько до одиниці; у сильно кольорових водах це відношення декілька більше одиниці, а у

високопродуктивних водоймищах величина відношення менше одиниці. Використання цих залежностей дозволяє по кисню перманганатної окислюваності одержати уявлення про приблизний вміст у воді органічного вуглецю.

Визначення у кислому середовищі можливо лише при вмісті хлоридів (Cl^-) менше 300мг/л. Витрата кисню на інші неорганічні відновники така: на 1мг H_2S витрачається 0,47мг O ; на 1мг NO_2^- - 0,35мг O ; на 1мг Fe^{2+} - 0,14мг O . Практично необхідну поправку на споживання кисню цими відновниками (у разі їх присутності) можна встановити шляхом попереднього титрування досліджуваної води розчином перманганату на холоді у кислому середовищі. Якщо вміст кожного з перелічених мінеральних інгредієнтів $\leq 0,1$ мг/л, то ними можна знехтувати.

Хід визначення. У конічну колбу вносять 100мл досліджуваної води або при більшому вмісті органічної речовини менший об'єм з відповідним додаванням до 100мл бідистильованої води, кладуть скляні капіляри, доливають 5мл розбавленої сірчаної кислоти, 20мл 0,01н. розчину перманганату. Суміш нагрівають так, щоб вона закипіла через 5 хвилин та кип'ятять точно 10 хвилин. Якщо колір розчину залишився рожевим, то до нього додають 20мл 0,01н. розчину щавлевої кислоти. Обезбарвлену, але ще гарячу (80-90°C) суміш титрують розчином перманганату до слабо-рожевого кольору.

Розрахунок. Перманганат на окислюваність, за Кубелем, у мг $\text{O}/\text{л}$ визначають за формулою:

$$X = \frac{[(A_1 + A_2)K - B] \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

де: A_1 та A_2 – кількість розчину перманганату, що додавали на початку та наприкінці визначення, мл;

K – поправочний коефіцієнт розчину перманганату для приведення його точно до 0,01н.;

B – кількість введеного 0,01н. розчину щавлевої кислоти, мл;

V – об'єм проби води, мл.

Якщо підчас кип'ятіння вміст колби утратить рожевий колір або побуріє, визначення необхідно повторити, розбавив досліджувану воду бідистильованою водою. Визначення також повторюють, якщо кінцеві результати показали, що при кип'ятінні не було вказаного вище надлишку перманганату; практично у цьому випадку при зворотному титруванні щавлевої кислоти повинно бути витрачено не більше 12мл та не менше 4 мл 0,01н. розчину перманганату калію.

Розчини та реактиви, що застосовують:

- Бідистильована вода, що не вміщує органічних речовин. Отримують подвійною перегонкою дистильованої води у приладі зі скляними шліфами з перманганатом калію – перший раз у слабо лужному середовищі та другий раз у слабо кислому середовищі (H_2SO_4). Приймач бідистилляту має захисну трубку, яку нещільно заповнюють ватою для запобігання жирних та інших домішок у повітрі.

- Сірчана кислота (1:2). Один об'єм 96% х.ч. H_2SO_4 поступово та обережно додають при перемішуванні до двох об'ємів бідистильованої води. Після охолодження до 40°C вносять по краплях 0,01н. розчин KMnO_4 до слаборожевого забарвлення.
- 0,01н. розчин щавлевої кислоти. Навішення 0,6302г $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х.ч. розчиняють у мірній колбі на 1л сірчаною кислотою, яку розбавили бідистильованою водою (1:15), та та доводять кислотою при 20°C до мітки. 1,0мл такого розчину відповідає 0,08мг кисню.
- 0,1н. основний розчин перманганату калію. Навішення 3,2г KMnO_4 розчиняють у мірній колбі на 1л дистильованою водою. Розчин зберігають у темній склянці, він при годен для застосування через 25-20 днів. Робочий 0,01н розчин готують так: до100мл відстояного основного розчину у мірній колбі на 1л додають дистильовану воду до мітки. Через декілька днів зберігання, також у темній склянці, встановлюють нормальність цього розчину таким чином: у конічну колбу набирають 100мл бідистильованої води, додають 10мл 0,01н. розчину щавлевої кислоти та 5мл розбавленої сірчаної кислоти. Суміш нагрівають до кипіння, охолоджують до $\approx 80^\circ\text{C}$ та титрують 0,01н. розчином KMnO_4 до слабо рожевого забарвлення. Якщо нормальність розчину значно вище заданого, то його розбавляють, а якщо значно менше - то додають розрахований об'єм основного розчину. Нормальність розчину KMnO_4 перевіряють у той же день, що й визначають окислюваність. Поправку розраховують за формулою:

$$K = \frac{a}{n},$$

де: n – кількість розчину KMnO_4 (мл), що пішло на титрування 10мл 0,01н. розчину щавлевої кислоти (a).

Посуд та прилади. Конічні колби ємністю 250мл; скляні капіляри для рівномірного кип'ятіння; бюретка на25мл; піпетки; електроплитка.

Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт

1. Як поділяються органічні речовини у природній воді за походженням?
2. Як впливають ґрунти на формування хімічного складу природних вод?
3. Яким чином живі істоти впливають на формування хімічного складу природних вод?
4. Охарактеризуйте органічні кислоти, що характерні для гумусу.
5. Яке значення рН мають води торф'яників та боліт? Чому?
6. Як змінюється за значенням рН характер природної води після її надходження у річки, а потім у моря? Чому?
7. Як відрізняється водний гумус від ґрунтового?
8. Який вплив на хімічний склад води здійснюють аеробні та анаеробні бактерії?
9. Які кінцеві продукти повного розпаду білка в анаеробних умовах?
10. Як коливається загальна концентрація органічних речовин у природних водах?
11. Що називають окислюваністю природної води? Які типи окислюваності визначають?
12. Що називають хімічним споживанням кисню (ХСК)?

13. Яке уявлення про природну воду дає значення біохімічного споживання кисню (БСК)?
14. В чому полягають недоліки та переваги визначення перманганатної окислюваності?
15. В чому полягає принцип методу визначення перманганатної окислюваності?
16. Проставте коефіцієнти у рівняннях окисно-відновних реакцій, що відбуваються у водних розчинах, методом електронно-іонного балансу. Укажіть речовину-окисник, речовину-відновник та розрахуйте їх молярні маси еквіваленту.
- а) $\text{H}_3\text{P} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$
- д) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$
- е) $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ж) $\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- з) $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$
- и) $\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HNO}_3$
- к) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KBiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- л) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
- м) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- н) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- о) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- п) $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- р) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
- с) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- т) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$

Розділ V. Порядок оформлення результатів лабораторних робіт та формулювання висновків.

Результати проведених дослідів, отримані під час виконання лабораторної роботи, є базою як для безпосереднього аналізу, так і для подальших розрахунків, які підтверджують вірність теоретичних положень.

На основі результатів гідрохімічних досліджень та за допомогою формул, наведених у методичних вказівках, слід розрахувати вміст у природній воді головних розчинних в ній компонентів (газів, іонів, органічної речовини) та дати висновки про хімічний склад даної проби води, класифікувати її за О.О.Алекінім (тобто віднести до певного класу, групи, типу поверхневих вод), дати результати аналізу у вигляді таблиці та за формулою Курлова.

Приклад опису даних хімічного складу природної води у вигляді таблиці.

Іони	Місто відбору проби		
	Вміст мг/дм ³	Кількість речовини еквівалента	
		ммоль/дм ³ (мг-екв/дм ³)	%-екв
Аніони: Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ HCO ₃ ⁻ Σаніонів			
Катіони: Na ⁺ +K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ Σкатіонів			
Σіонів (мініралізація), г/ дм ³			
Формула Курлова			

Розділ VI. Порядок оформлення звіту, його представлення і захист.

- Найменування лабораторної роботи;
- Мета лабораторної роботи;
- Короткий опис принципу методу дослідження з приведенням хімічних рівнянь;
- Реактиви, хімічний посуд та прилади, що застосовують;
- Короткий опис ходу виконання дослідження;

- Розрахунок;
- Висновок.

Для захисту лабораторної роботи необхідно вміти відповідати на контрольні запитання та вирішувати завдання, наведені у методичних вказівках в кінці кожного розділу.

Виконавши лабораторну роботу та самостійно попрацювавши над «контролюючою програмою», студент, з одного боку, ознайомиться з характером питань по даній темі, з іншого боку - добре підготується до модульної контрольної роботи із цього розділу гідрохімії.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія: Підручник. – К. : Либідь, 1997.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л., 1970.
3. Алекин О.А., А.Д. Семенов, Б.А. Скопинцев. Руководство по химическому анализу вод суши. Гидрометеоиздат. Л., 1973.
4. Унифицированные методы анализа вод. Под общей редакцией д.х.н., проф. Ю.Ю. Лурье – М.: 1973.

Додаткова

5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Химия. Л., 1989.
6. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф. Химия воды. Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. – Киев.: Вища школа, 1983.
1. Пилипенко А.Т., Шевченко М.О. Развитие науки і техніки водоочистки в УРСР. – К.: Знання, 1981.
2. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды/ Кульский Л.А. и др. – Киев: Наук. думка, 1980.
3. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М.Никанорова. – Л.: 1989.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
Техніка безпеки при виконанні гідрохімічних робіт.....	5
Розділ I. Розчинені у природній воді гази.....	7
Експериментальна частина.....	8
Дослід 1. Визначення розчиненого у природній воді кисню йодометричним методом.....	8
Дослід 2. Визначення вмісту у природній воді вуглекислого газу.....	11
Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт.....	15
Розділ II. Іони водню у природних водах. Водневий показник.....	17
Експериментальна частина.....	18
Дослід 3. Потенціометричний метод визначення рН.....	18
Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт.....	21
Розділ III. Головні іони, які містяться у природних водах.....	22
Експериментальна частина.....	22
Дослід 4. Визначення лужності природної води.....	22
Дослід 5. Визначення вмісту хлорид – іонів у природній воді аргентометричним методом по Морю.....	25
Дослід 6. Визначення вмісту сульфат – іонів у природній воді.....	28
Дослід 7. Визначення вмісту іонів кальцію у природній воді трилонометричним методом.....	31
Дослід 8. Визначення загальної твердості води.....	33
Розрахунок вмісту іонів магнію у природній воді.....	37
Дослід 9. Визначення карбонатної (тимчасової) твердості води.....	38
Розрахунок некарбонатної (постійної) твердості води.....	39
Розрахунок вмісту суми іонів натрію та калію у природній воді.....	39
Розрахунок вмісту суми іонів у природній воді.....	41
Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт.....	41
Розділ IV. Органічна речовина у природній воді.....	43
Експериментальна частина.....	46
Дослід 10. Визначення перманганатної окислюваності природної води....	46
Питання для самостійної перевірки студентів та завдання для захисту лабораторних робіт.....	48
Розділ V. Порядок оформлення результатів лабораторних робіт та формулювання висновків.....	50
Розділ VI. Порядок оформлення звіту, його представлення і захист.....	50
Література.....	51