

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ОСНОВАМ ГИДРОГЕОХИМИИ**

Казань

2023

УДК 543.3+556

*Рекомендовано к размещению в электронном архиве Научной библиотеки им.
Н. И. Лобачевского (протокол № 5 от 16 марта 2023 года)*

Основы гидрогеохимии: Методическое руководство к проведению лабораторных работ. Составитель: Софинская О.А. – Казань: Казанский федеральный университет, 2023.

Методические указания направлены на обеспечение выполнения лабораторных работ по курсам бакалавриата 05.03.01 геология «Основы динамики и гидрогеохимии подземных вод», магистратуры 05.04.01 геология «Динамика и гидрогеохимия подземных вод в техногенезе», экспериментальной части курсовых и квалификационных работ, выполняемых бакалаврами и магистрами по направлению подготовки «Инженерная геология и гидрогеология» и смежных направлений, практического ознакомления студентов с технологиями проведения измерений и моделирования в гидрогеологии и геоэкологии.

© Казанский федеральный университет

Оглавление

Введение	4
Лабораторные работы № 1. СОДЕРЖАНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ И РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	5
Лабораторная работа № 1А. Измерение прозрачности воды с помощью цилиндра Снеллена и шрифта	6
Лабораторная работа № 1Б. Турбидиметрия мутных растворов	7
Лабораторная работа № 1В. Определение содержания взвешенных и прокаленных взвешенных веществ и сухого остатка в воде	10
Лабораторная работа №2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ	15
Лабораторная работа №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ	18
Лабораторная работа №4. СВЯЗЬ pH И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ	24

Введение

Представленные лабораторные работы дают представление о методах анализа химического состава подземных вод, наиболее распространенных и рекомендуемых нормативными документами. Предполагается, что обучающиеся освоили основной курс гидрогеологии и аналитической химии, а также овладели на практике некоторыми методами химического анализа воды. В руководство вошли методы, не требующие длительной пробоподготовки. Выполнение предложенных лабораторных работ позволяет студентам изучить приборную базу гидрогеохимической лаборатории, сравнить точность различных методов анализа, научиться работать с нестабильными суспензиями, овладеть навыками первичной пробоподготовки.

Лабораторные работы № 1. СОДЕРЖАНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ И РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Цель группы работ: оценить содержание взвешенных и растворенных веществ в воде разными методами.

Теория

Взвешенные вещества — это вещества, выделенные из воды путем фильтрации или центрифугирования. Взвешенные вещества могут содержать минеральные вещества (типично для природных и промышленных сточных вод), органические вещества (типично для сточных вод пищевой промышленности) и смесь минеральных и органических веществ (типично для бытовых сточных вод).

Величина *сухого остатка* характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений.

При *прокаливании* помимо органических веществ частично сгорают неорганические компоненты, удаляется кристаллизационная и гигроскопическая вода, выделяется диоксид углерода из карбонатов кальция и магния, хлороводород, образующийся при гидролизе хлорида магния, и оксиды азота, образующиеся при восстановлении нитратов.

Мутность является важным интегральным показателем, применяемым в процессе водоподготовки и обусловлена наличием взвешенных в воде мелкодисперсных примесей, нерастворимых неорганических и органических соединений, минеральных веществ (взвеси гидроксида железа, марганца, алюминия, песка, глины, илистых частиц, планктона, кремниевой кислоты и т.д.). Мутность поверхностных вод может значительно увеличиваться во время дождей.

Лабораторная работа № 1А. Измерение прозрачности воды с помощью цилиндра Снеллена и шрифта

Цель работы: сопоставить прозрачность проб воды с мутностью, измеренной в лабораторной работе 1А.

Пояснения. Работа выполняется согласно РД 52.24.496-2018. Цилиндр Снеллена - стеклянный цилиндр любого типа, градуированный в единицах длины, высотой не менее 30 см и ценой деления не более 1 см, с плоским прозрачным дном и сливным боковым отводом в нижней части (рис. 1).



Рис. 1. Цилиндр Снеллена и шрифт Снеллена для чтения через столб воды

Оборудование

1. Цилиндр Снеллена или аналогичный стеклянный цилиндр с металлической линейкой. Допускается использовать стеклянный цилиндр любого типа высотой не менее 30 см и линейку металлическую с пределом измерений не менее 300 мм.

2. Образец стандартного шрифта - любой текст, отпечатанный буквами высотой 3,5 мм и толщиной линий 0,5 мм, шрифт Arial, размер шрифта 15, прописные буквы, на бумаге формата А4

Ход работы

Цилиндр устанавливают вертикально в штативе и помещают образец стандартного шрифта на расстоянии 4 см от дна цилиндра.

Пробу воды в транспортной таре энергично взбалтывают в течение не менее 2 мин и сразу же наливают в цилиндр Снеллена до верхней отметки. В случае, если в воде присутствуют быстро оседающие взвешенные вещества от выпавших при стоянии гидроксидов металлов (или карбонатов), а также содержатся грубодисперсные взвеси, ее следует отбирать из транспортной тары после взбалтывания и отстаивания в течение 1 мин. Далее сливают через кран воду до появления отчетливо различимых букв (видимых чисел из цифр) и возможности чтения текста через слой воды, находящейся в цилиндре Снеллена.

Для повторных измерений доливают воду в цилиндр до тех пор, пока шрифт снова станет неразличим и вновь сливают воду до проявления шрифта. В качестве результата измерения принимают среднее арифметическое значение из трех результатов измерений высоты слоя воды.

Прозрачность воды по шрифту выражают в сантиметрах высоты слоя воды с точностью до 0,5 см.

Лабораторная работа № 1Б. Турбидиметрия мутных растворов

Цель работы: оценить количество взвешенных частиц в пробах воды, используя градуировочные каолиновые стандарты мутности.

Теория

В основу работы положены ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05. Если при определении

мутности её величина превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то допускается разбавление пробы; результат измерений мутности при этом рассчитывается с учётом коэффициента разбавления. *Ориентиром для определения необходимой кратности разбавления может служить результат определения прозрачности в работе 1а.*

Определению мутности мешает окраска пробы (кроме жёлтых оттенков). При невозможности устранения мешающих влияний по данной методике необходимо проводить определение в соответствии с другими аттестованными методиками измерений.

Принцип метода. Турбидиметрический метод определения мутности основан на сравнении испытуемых проб воды со стандартными суспензиями каолина или формазина с использованием спектрофотометра при длине волны 520 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм.

Оптимизация условий измерения. Методы количественного анализа основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера. Основными параметрами, определяющими ход анализа, являются длина волны света λ и оптическая плотность D , а также толщина кюветы l и концентрация раствора C .

Оптическую плотность (коэффициент пропускания) оптимизируют разбавлением или толщиной кювет, чтобы погрешность измерений была минимальна (рис. 2).

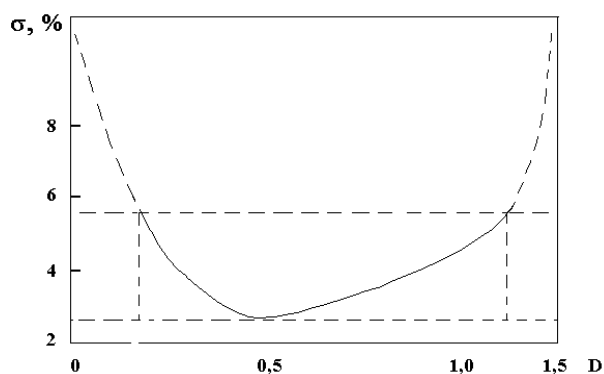


Рис. 2. Зависимость относительной ошибки измерений от величины оптической плотности

Оптимальной считается величина оптической плотности $D = 0,430$ ($T = 37\%$). В целом, ошибка измерений остается сравнительно небольшой в диапазоне оптических плотностей $0,2 < D < 0,8$, или в соответствующем диапазоне коэффициентов пропускания $65\% < T < 15\%$. Кюветы длиной более 5 см применять не рекомендуется.

Метод градуировочного графика. График зависимости оптической плотности от концентрации взвеси должен быть линейен, и прямая должна проходить через начало координат. Градуировочный график строят не менее чем по трем точкам, соответствующим разным концентрациям каолина. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора D_x и по графику определяют соответствующую ему концентрацию взвеси c_x .

Ход работы

Приготовление каолинового стандарта (выполняется предварительно, время подготовки – 1 неделя). Слить воду над недельным осадком каолина. К осадку каолина добавляют 100 мл дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию. Концентрацию полученной суспензии определяют гравиметрически из двух или более параллельных проб. Для этого 5 мл суспензии помещают в доведенный до постоянной массы бюкс, высушивают при $t = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание каолина в суспензии.

Основную стандартную суспензию каолина стабилизируют пирофосфатом натрия (200 мг на 1 л) и консервируют формалином (10 мл на 1 л) или хлороформом (1 мл на 1 л). Раствор суспензии каолина стабилен в течение 6 месяцев.

Измерения мутности в образцах для градуировки проводят в порядке возрастания её концентрации, используя дистиллированную воду в качестве фона. Каждый образец необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных характеристик по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину мутности в мг / л (ЕМФ).

В российских национальных стандартах рекомендовано придерживаться условного соответствия формуле: $1 \text{ ЕМФ} = 0,58 \text{ мг / л}$ (по каолину).

Лабораторная работа № 1В. Определение содержания взвешенных и прокаленных взвешенных веществ и сухого остатка в воде

Цель работы: гравиметрическое определение содержание взвешенных и растворенных частиц в воде.

Пояснения

Работа проводится по ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 и ГОСТ 18164-72.

Объем пробы воды для определения сухого остатка должен быть не менее 300 мл.

Диапазон измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в питьевых и природных водах составляет от 0,5 до 5000 мг / л, для сточных вод - от 0,5 до 50000 мг / л.

Определению мешают значительные количества масел и жиров, поэтому при отборе пробы должно быть исключено попадание в нее поверхностной пленки или кусочков жира. Если все-таки в пробе, доставленной в лабораторию, на поверхности присутствуют видимые жир или масло, то перед проведением анализа их удаляют. Жир с поверхности отобранной пробы снимают ложкой или шпателем, а масло кусочком фильтровальной бумаги.

Данный метод определения сухого остатка дает несколько завышенные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Эти недостатки устраняют прибавлением к выпариваемой воде химически чистого карбоната натрия. При этом хлориды, сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты, а из натриевых солей лишь сульфат натрия обладает кристаллизационной водой, но ее полностью удаляют высушиванием сухого остатка при 150 - 180 °С.

Аппаратура, реактивы и растворы:

- Шкаф сушильный с терморегулятором
- Баня водяная
- Посуда мерная лабораторная стеклянная вместимостью:
колбы мерные 250 и 500 мл; пипетки без деления 25 мл; чашка фарфоровая выпарительная 50-100 мл
- Эксикаторы
- Натрий углекислый безводный
- Вода дистиллированная

Приготовление раствора соды. Натрий углекислый Na_2CO_3 , х.ч., точный раствор, готовят следующим образом:

20 г безводной соды (высушенной при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и отвешенной на аналитических весах) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

1 мл раствора содержит 20 мг соды.

Проведение анализа

1. **Определение взвешенных веществ.** Взвесить бумажный фильтр.

Отфильтровать через него не менее 300 мл воды (объем записать).

Высушить фильтр с осадком до постоянной массы при $(105 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$.

Ориентировочная продолжительность анализа одной пробы на определение взвешенных веществ 14 часов.

2. **Определение прокаленных взвешенных веществ.** Бумажный фильтр с осадком (п.1), высушенный до постоянной массы при температуре $(105 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, прокалить до постоянной массы в муфельной печи при температуре $(600 \pm 20)\text{ }^\circ\text{C}$.

Ориентировочная продолжительность анализа одной пробы на определение взвешенных веществ 17 часов.

3. **Определение сухого остатка без добавления соды** (проводят в день отбора пробы). 250 - 500 мл профильтрованной воды выпаривают в предварительно высушенной до постоянной массы фарфоровой чашке. Выпаривание ведут на водяной бане с дистиллированной водой. Затем чашку с сухим остатком помещают в термостат при 110 °С и сушат до постоянной массы.

Анализ выполнить в 2 повторностях.

Обработка результатов. Сухой остаток (X), мг/л, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_1) 1000}{V}$$

где m - масса чашки с сухим остатком, мг;

m₁ - масса пустой чашки, мг;

V - объем воды, взятый для определения, мл.

4. **Определение сухого остатка с добавлением соды.** 250 - 500 мл профильтрованной воды выпаривают в фарфоровой чашке, высушенной до постоянной массы при 150 °С. После того, как в чашку прилита последняя порция воды, вносят пипеткой 25 мл точного 2%-го раствора углекислого натрия Na₂CO₃, с таким расчетом, чтобы масса прибавленной соды примерно в два раза превышала массу предполагаемого сухого остатка. Раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Палочку обмывают дистиллированной водой, собирая воду в чашку с осадком. Выпаренный с содой сухой остаток высушивают до постоянной массы при 150 °С: чашку с сухим остатком помещают в холодный термостат и затем поднимают температуру до 150 °С. Разность в массе между чашкой с сухим остатком и первоначальной массой чашки и соды (1 мл раствора соды содержит 20 мг) дает значение сухого остатка во взятом объеме воды.

Анализ выполнить в 2 повторностях.

Обработка результатов. Сухой остаток (X), мг/л, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_1 - m_2) 1000}{V}$$

где , m - масса чашки с сухим остатком, мг;

m₁ - масса пустой чашки, мг;

m_2 - масса добавленной соды, мг;

V - объем воды, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений не должны превышать 10 мг / л, если сухой остаток не превышает 500 мг / л; при более высоких концентрациях расхождение не должно превышать 2 отн. %.

Заключительная обработка результатов. По погрешностям определений, выполненных одной бригадой, оценить сходимость результатов анализа.

Заполнить таблицу 1 результатов.

По погрешностям определений, выполненных разными бригадами, оценить воспроизводимость результатов анализа. Сравните сходимость и воспроизводимость Ваших результатов с таблицей Приложения.

Таблица 1

Результаты определения содержания взвешенных частиц и сухого остатка в воде

№ пробы, № повторности	Объем воды, мл	Масса фильтра, мг	Масса фильтра с осадком, сушка 105 °С, мг	Масса фильтра с осадком, прокален., мг	Масса пу-стой чашки, сушка 110 °С, мг	Масса чашки с осадком, сушка 110 °С, мг
					без соды:	
					с содой:	

Контрольные вопросы

1. Каковы пределы изменения коэффициента пропускания T и оптической плотности D ?
2. При каких оптимальных значениях T и D рекомендуется проводить измерения, и чем это обусловлено?

3. Почему объем пробы воды для данного анализа должен быть не менее 300 мл?
4. Фарфоровые чашки какой формы используются для испарения воды и почему?
5. Что является критерием полного испарения воды из чашек при 110 °С?
6. Почему для прокаливания выбрана температура 600 °С?
7. Зачем добавляют соду в раствор в ходе анализа?

Лабораторная работа №2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Теория

Выполняется по ГОСТ 4011-72. Метод определения основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400 - 430 нм. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10 - 2,00 мг / л. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью 0,95 находится в пределах 0,01- 0,03 мг / л.

Подготовка к анализу

Приготовление основного стандартного раствора железоммонийных квасцов. 0,8636 г железоммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ взвешивают с точностью, не превышающей 0,0002 г по шкале весов, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2,00 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г / мл и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл раствора содержит 0,1 мг железа.

Приготовление рабочего стандартного раствора железоммонийных квасцов. Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 20 раз. 1 мл раствора содержит 0,005 мг железа.

Приготовление раствора сульфосалициловой кислоты. 20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

Приготовление раствора хлористого аммония молярной концентрации 2 моль / л. 107 г NH_4Cl растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

Приготовление раствора аммиака (1:1). 100 мл 25%-го раствора аммиака приливают к 100 мл дистиллированной воды и перемешивают.

Ход работы

При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг / л отбирают 50 мл исследуемой воды (при большей массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл.

Если пробу при отборе не консервировали кислотой, то к 50 мл добавляют 0,20 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г / мл.

Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35 - 40 мл. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивают 2-3 раза по 1 мл дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же мерную колбу.

Затем к полученному раствору прибавляют 1,00 мл хлористого аммония, 1,00 мл сульфосалициловой кислоты, 1,00 мл раствора аммиака (1 : 1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение рН раствора, которое должно быть 9. Если рН менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1 : 1) до рН 9.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя диапазон 400 - 430 нм и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см, по отношению к 50 мл дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 мл наливают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл рабочего стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и анализируют, как исследуемую воду. Получают шкалу растворов, соответствующих массовым концентрациям железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг / л.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа, а по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности.

Обработка результатов. Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг / л, с учетом разбавления вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot 50}{V},$$

где c - концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг / л;

V - объем воды, взятый для анализа, мл;

50 - объем, до которого разбавлена проба, мл.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25% при массовой концентрации железа на уровне предельно допустимой. Результат округляют до двух значащих цифр.

Сходимость результатов анализа в процентах вычисляют по формуле

$$A = 100 \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2},$$

где P_1 - больший результат из двух параллельных измерений; P_2 - меньший результат из двух параллельных измерений.

Лабораторная работа №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Теория

Титриметрический метод определения перманганатной окисляемости в диапазоне значений (в пересчете на атомарный кислород) реализуется по ГОСТ Р 55684-2013:

- от 0,5 до 10 мг О / л (без разбавления) - способ А;
- от 0,25 до 100,0 мг О / л - способ Б.

Перманганатная окисляемость воды - общая концентрация потребляемого кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, затраченного при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды.

Сущность метода заключается в окислении органических и неорганических веществ, присутствующих в пробе анализируемой воды заданным количеством перманганата калия в сернокислой среде в процессе нагревания, последующем добавлении оксалат-иона в виде раствора оксалата натрия (способ А) или раствора щавелевой кислоты (способ Б), и титровании его избытка раствором перманганата калия. Значение перманганатной окисляемости в пересчете на атомарный кислород определяется по количеству пошедшего на титрование перманганата калия. Реакция окисления ионом перманганата может протекать как в кислой, так и в щелочной или в нейтральной среде. Наиболее полно реакция протекает в кислой среде, но при большом содержании *хлорид-ионов* в пробе перманганатную окисляемость определяют в нейтральной или в щелочной среде. Также на значение перманганатной окисляемости могут оказывать влияние такие восстанавливающие соединения, как *соли железа (II), нитриты и сероводород*. Если в анализируемой пробе на каждый миллиграмм перманганатной окисляемости приходится более 0,6 мг двухвалентного железа и (или) 0,2 мг нитрит-ионов, и (или) содержание сульфид-ионов (сероводорода) выше 0,1 мг / л, то содержание указанных ионов, пересчитанное на окисляемость, вычитают из найденного значения перманганатной окисляемости воды. При пересчете на кислород используют следующие значения: 1 мг сероводорода соответствует 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов соответствуют 0,35 мг атомарного кислорода;

1 мг железа (II) соответствует 0,14 мг атомарного кислорода.

Перманганатную окисляемость нельзя рассматривать как меру общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично. Летучие вещества, испарение которых произошло до добавления перманганата калия, в данном стандарте не учтены. Метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определять химическое потребление кислорода (ХПК) по ГОСТ 31859-2012.

Оборудование, реактивы, материалы

Бюретки вместимостью 30 или 50 мл с шагом дозирования 0,01 мл.

Пипетки, градуированные от 1 до 10 мл с погрешностью дозирования не более 1%.

Колбы мерные на 1000 мл.

Цилиндры мерные на 100, 250, 500, 2000 мл.

Термометры жидкостные стеклянные с диапазоном измерения температуры от 0 °С до 200 °С с ценой деления шкалы 0,5 °С.

Секундомер любого типа.

Колбы конические вместимостью 50, 100, 150, 250, 500 и 2000 мл.

Водяная баня.

Плитка электрическая с закрытой спиралью.

Шкаф сушильный.

Калий марганцовокислый (далее - перманганат калия), х.ч.

Серная кислота, х.ч.

Щавелевая кислота, ч.д.а.

Ход работы

Приготовление реактивов

1. **Приготовление основного раствора перманганата калия молярной концентрации 0,02 моль/л.** В мерную колбу вместимостью 1000 мл, наполовину

заполненную дистиллированной водой, добавляют $(3,2 \pm 0,1)$ г перманганата калия и доводят до метки дистиллированной водой. Затем полученный раствор выдерживают на водяной бане при температуре от 90 до 95 °С в течение 2 ч, после чего охлаждают и выдерживают в темном месте при комнатной температуре не менее 2 сут. Затем сливают раствор в емкость из темного стекла.

Срок хранения основного раствора перманганата калия в емкости из темного стекла при комнатной температуре - не более 2 мес.

2. Приготовление рабочего раствора перманганата калия молярной концентрации 2 ммоль / л. В мерную колбу вместимостью 1000 мл, наполовину заполненную дистиллированной водой, пипеткой добавляют 100 мл основного раствора перманганата калия, после чего доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения рабочего раствора перманганата калия в темном месте при комнатной температуре - не более 14 сут.

3. Приготовление раствора серной кислоты в соотношении 1:3 по объему. В коническую колбу вместимостью 500 мл, заполненную на 300 мл дистиллированной водой, медленно при постоянном перемешивании добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты, дают содержимому остыть (приблизительно до температуры 40 °С), после чего по каплям прибавляют рабочий раствор перманганата калия до появления бледно-розовой окраски.

Срок хранения раствора серной кислоты при комнатной температуре - не более года.

4. Приготовление раствора серной кислоты в соотношении 1:15 по объему. В коническую колбу вместимостью 1000 мл вносят 750 мл дистиллированной воды, затем медленно при постоянном перемешивании добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты, дают содержимому остыть (приблизительно до температуры 40 °С), после чего по каплям прибавляют рабочий раствор перманганата калия до появления бледно-розовой окраски.

5. Приготовление основного раствора щавелевой кислоты молярной концентрации 0,05 моль / л. В мерную колбу вместимостью 200 мл, наполовину

заполненную раствором серной кислоты (см. п.4), добавляют $(1,2600 \pm 0,005)$ г щавелевой кислоты, после чего доводят до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Срок хранения основного раствора щавелевой кислоты в темном месте при комнатной температуре - не более 6 мес.

б. Приготовление рабочего раствора щавелевой кислоты молярной концентрации 0,005 моль / л. В мерную колбу вместимостью 200 мл, наполовину заполненную раствором серной кислоты (см. п.4), добавляют 20 мл основного раствора щавелевой кислоты (см. п.5), после чего доводят до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Срок хранения рабочего раствора щавелевой кислоты в темном месте при температуре от 2 до 8 °С - не более 14 сут.

Подготовка посуды. Посуду очищают кипячением в течение 10 мин с подкисленным раствором перманганата калия на водяной бане (или электрической плитке) из расчета: 5,0 мл основного раствора серной кислоты (см. п.3) и 20 мл раствора перманганата калия (см. п.2) на 100 мл дистиллированной воды. Чистоту посуды проверяют холостым опытом (см. далее). Чистоту посуды признают удовлетворительной, если расход рабочего раствора перманганата калия не превышает 0,5 мл.

Установление коэффициента поправки к рабочему раствору перманганата калия. Установление коэффициента поправки к рабочему раствору перманганата калия проводят перед использованием его для титрования, а также в период хранения приготовленных растворов - не реже одного раза в 7 суток и при смене реактивов.

В коническую колбу вместимостью 150 или 250 мл вносят 100 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл рабочего раствора щавелевой кислоты и 5 мл основного раствора серной кислоты (см. п.3).

Смесь нагревают до кипения, снимают с плитки и через 2 - 3 мин., титруют с использованием бюретки рабочим раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 с. Титрование проводят два-

жды и регистрируют объемы раствора перманганата калия, израсходованные на титрование. Если расхождение между двумя результатами титрования не превышает 0,05 мл, то за результат титрования принимают среднее арифметическое из этих значений.

Коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 - объем рабочего раствора щавелевой кислоты (в данном случае - 10,0 мл); V_2 - объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, мл.

Проведение титрования

В коническую колбу вместимостью 150 или 250 мл вносят 100 мл тщательно перемешанной пробы анализируемой воды несколько капилляров (или стеклянных шариков, или кусочков пористого фарфора), добавляют

5,0 мл основного раствора серной кислоты (см. п.3),

10 мл рабочего раствора перманганата калия.

Содержимое колбы нагревают на электрической плитке так, чтобы кипение наступило не позднее чем через 5 - 7 мин., и кипятят в течение (10 ± 2) мин., закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения.

Примечание - Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение повторяют с меньшим объемом анализируемой воды, доведенным до 100 мл.

К горячему раствору добавляют 10 мл рабочего раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченный горячий раствор титруют с использованием бюретки рабочим раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся около 30 секунд. Регистрируют объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование.

Пробу анализируют дважды, при этом расхождение между значениями объемов перманганата калия, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,05

мл. Если расхождение превышает указанное значение, то определение повторяют до получения допустимого расхождения результатов. В случае многократного превышения указанного расхождения определения прерывают и выясняют причины превышений.

Холостой опыт. Холостой опыт проводят параллельно с основным определением, заменив пробу анализируемой воды на 100 мл дистиллированной воды. Регистрируют объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование. Холостой опыт повторяют 3 раза. Расход рабочего раствора перманганата калия на холостой опыт не должен превышать 0,5 мл.

Обработка результатов измерений. Перманганатную окисляемость в пересчете на атомарный кислород, мг О / л, рассчитывают по формуле

$$I_{Mn} = \frac{(V_3 - V_0) \cdot C \cdot K \cdot 5 \cdot M}{V_4},$$

где V_3 - объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование аликвоты пробы анализируемой воды, мл;

V_0 - объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование при холостом опыте, мл;

C – концентрация рабочего раствора перманганата калия, ммоль / л;

K – коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия;

5 – стехиометрический коэффициент;

M – атомная масса кислорода для пересчета на атомарный кислород, 8 г О / моль;

V_4 - объем пробы анализируемой воды, взятый для титрования, мл.

Примечание: числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности, выраженное в мг О / л и округленное до двух значащих цифр.

Лабораторная работа №4. СВЯЗЬ pH И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Теория

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются током ионов и электронов, который создает Э.Д.С. определенной величины и разного направления, которая измеряется в вольтах.

Электродный потенциал (Eh) - ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода.

Стандартный потенциал водородного электрода - потенциал реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, при давлении газообразного водорода в 1 атмосферу при концентрации ионов H^+ , равной 1 моль / л (что соответствует $\text{pH} = 0$) и при 25 °С. Равен условному нулю.

Стандартный потенциал электрода - мера индивидуального потенциала обратимого электрода (в равновесии) в стандартном состоянии, которое осуществляется в растворах при эффективной концентрации в 1 моль / л и в газах при давлении в 1 атмосферу или 100 кПа, при 25 °С.

Знак электродного потенциала - считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом.

Анод - электрод, характеризующийся тем, что движение электронов во внешние цепи направлено от него. На нем идет процесс окисления.

Катод - электрод, на котором происходит процесс восстановления.

Электродом сравнения служит любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления. Для водных электролитов наиболее часто применяют в качестве электродов сравнения водородный, каломельный, галогенсеребряные и оксидно-ртутный электроды.

Электродная пара - пара электрода сравнения и индикаторного электрода, помещенная в анализируемый раствор одновременно. Например: индикаторный электрод - платина, электрод сравнения - вольфрам.

Комбинированный электрод - прибор, который совмещают в себе электрод сравнения и измерительный электрод.

Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c,$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал металла; n – число электронов, принимающих участие в процессе; c – концентрация ионов металла в растворе его соли (при точных вычислениях – активность).

Стандартные электродные потенциалы E^0 меняются с ростом температуры. В природных водах Eh меняется от +0,7 до -0,5 В. Электродные потенциалы для щелочных металлов - самые большие, для кальция - -2,87 В, при окислении кобальта - +1,82 В.

Если реакция идет с изменением pH раствора, то электродный потенциал равен

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} (-A * pH + \lg \frac{[Ox]}{[Red]})$$

где A – количество протонов, вошедших в реакцию.

На определении электродного потенциала основан метод потенциометрического определения pH воды. **Сущность метода** заключается в определении электродного потенциала на индикаторном электроде по Э.Д.С., возникающей между индикаторным электродом и электродом сравнения (потенциал которого известен), при контакте с тестируемым раствором.

Оборудование, реактивы, материалы

Пипетки, градуированные от 1 до 10 мл, с погрешностью дозирования не более 1%.

Стаканы на 300 мл.

Калий марганцовокислый (далее - перманганат калия), 0.1 М

Калия бихромат, 0.5 М

Кислота соляная концентрированная.

Калибровочный раствор рН 6.86.

Стандарт-титры рН 3.65 и 9.18.

Ход работы

Приготовление стандартных растворов. Развести содержимое биксы стандарт-титров рН 3.65 и рН 9.18 в 1 л воды.

Подготовка стационарного рН-метра к работе. Включить прибор. Снять защитный колпачок с электрода. Опустить электрод в дистиллированную воду до полного погружения шарика. Дать 1 - 3 минуты на установку показаний на табло. Убедиться, что показания находятся в диапазоне 6.0 - 7.0. Иначе несколько раз ополоснуть электрод.

Подготовка портативного рН-метра к работе. Включить прибор. Снять защитный колпачок с электрода. Опустить электрод в дистиллированную воду до уровня 2 - 3 см. Дать 1 - 3 минуты на установку показаний на табло. Убедиться, что показания находятся в диапазоне рН 6.0 - 7.0. Иначе несколько раз ополоснуть электрод. Если показания отклоняются от показаний стационарного прибора более, чем на 0.3рН, провести калибровку прибора по калибровочному буферному раствору рН 6.86.

Подготовка портативного потенциометра к работе. Включить прибор. Снять защитный колпачок с электрода. Опустить электрод в дистиллированную воду до уровня 2 - 3 см. Дать 1 - 3 минуты на установку показаний на табло. Убедиться, что показания находятся в диапазоне +200 - +300 В. Иначе несколько раз ополоснуть электрод.

Определение рН и Еh. Откалибровать приборы по стандартным растворам рН 3.65 и 9.18, следуя инструкции по калибровке приборов. Зафиксируйте температуры растворов.

1) Налить в три стакана по 2 мл 0,1 М раствора KMnO_4 и по 100 мл дистиллированной воды, затем добавьте в первую пробирку 2 мл 1 М H_2SO_4 , в третью 2 мл

1 М NaOH, потом добавьте во все пробирки по несколько кристаллов KI и по 1 мл бензола. Тщательно встряхните стаканы и дайте им постоять 2–3 минуты.

2) *Под вытяжкой (!)* в стаканы на 300 мл внести 100 мл дистиллированной воды, 2 мл 0,1 М раствора KMnO_4 и 2 мл 1 М NaOH. По 1 мл приливают концентрированную соляную кислоту 5 мл. *Внимание! Выделяется ядовитый газ!*

3) Приборы – стационарный и портативный рН-метры и портативный потенциометр - по очереди опускают в стаканы. Показания фиксируют. После каждого измерения все приборы ополаскивают трехкратно дистиллированной водой.

4) Проведите те же измерения в предложенных пробах воды.

Обработка результатов измерений

1. Опишите наблюдаемые явления.
2. Напишите уравнения химических реакций и расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса.
3. На основании значений электродных потенциалов сделайте вывод о возможности протекания реакций в стандартных условиях в кислой и щелочной среде
4. Рассчитайте стандартные Э.Д.С. реакций и сравните их с измеренными.
5. Для проб воды по паре значений рН – ОВП рассчитайте соотношение окисленных и восстановленных форм $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{7+}$ в пробах предложенной воды.
6. Сделайте выводы об окислительно-восстановительных свойствах и предположите происхождение проб воды.

ЛИТЕРАТУРА

РД 52.24.496-2018. Методика измерений температуры, прозрачности и определение запаха воды: утвержден и введен в действие приказом Росгидромета от 02.07.2018 N 298: дата введения 2018-10-01. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/495884820> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05. Методика измерений мутности проб питьевых, природных поверхностных, природных подземных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину: рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»: дата утверждения 2019-04-22. - URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293727/4293727848.htm> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом: рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия": дата утверждения 2017-12-15. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/556339176> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.09.72 N 1855: дата введения 1974-01-01. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200012556> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.10.72 N 1855: дата введения 1974-01-01. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200008210> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

ГОСТ Р 55684-2013. Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2013 г. N 1320-ст: дата введения 2015-01-01. - URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200105923> (дата обращения: 1.03.2023). - Текст: электронный.

Значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при определении содержания взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в воде

Диапазон измерений, мг/л	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), %
Взвешенные вещества			
от 0,5 до 1,0 включ.	8	11	22
св. 1 до 10 включ.	7	9	18
св. 10 до 100 включ.	4	6	12
св. 100 до 5000 включ.	3	4,5	9
св. 5000 до 50000 включ.	2	2,5	5
Прокаленные взвешенные вещества			
от 0,5 до 1,0 включ.	10	12	24
св. 1 до 10 включ.	8	10	20
св. 10 до 100 включ.	6	7,5	15
св. 100 до 5000 включ.	4	5	10