

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*А.Л. ЛОБАЧЕВ, Р.Ф. СТЕПАНОВА, И.В. ЛОБАЧЕВА*

## ТИТРИМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ВОДЕ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 06.03.01 Биология, 04.03.01, 04.04.01 Химия, и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА  
Издательство Самарского университета  
2023

УДК 543.3(075)  
ББК Г43я7  
Л680

Рецензенты: д-р биол. наук, проф. Н. В. Прохорова,  
канд. хим. наук Н. В. Фомина

*Лобачев, Анатолий Леонидович*

Л680 **Титриметрия и спектрофотометрия в анализе неорганических ионов в воде:** практикум / *А.Л. Лобачев, Р.Ф. Степанова, И.В. Лобачева;* под ред. И.В. Лобачевой. – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 64 с.

**ISBN 978-5-7883-1986-5**

Дана характеристика такого объекта анализа как вода; кратко рассмотрены методы определения неорганических компонентов в воде различного происхождения, рекомендованные нормативными документами России; приведены примеры использования титриметрии и спектрофотометрии для определения содержания ряда анионов и катионов.

Практикум предназначен для обучающихся химического факультета, изучающих аналитическую химию, а также – биологического факультета, занимающихся изучением объектов окружающей среды.

Подготовлен на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 543.3(075)  
ББК Г43я7

**ISBN 978-5-7883-1986-5**

© Самарский университет, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ .....	5
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДЕ .....	12
Работа № 1. Определение сухого остатка .....	12
Работа № 2. Определение общей жесткости воды ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) .....	13
Работа № 3. Определение суммарного содержания аммиака и иона аммония ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) .....	15
Работа № 4. Определение содержания в воде общего железа.....	17
Работа № 5. Определение нитритов .....	22
Работа № 6. Определение нитратов.....	24
Работа № 7. Определение сульфатов .....	27
Работа № 8. Аргентометрическое определение хлоридов .....	29
Работа № 9. Меркуриметрическое определение хлоридов .....	31
Работа № 10. Определение содержания ионов алюминия .....	33
Работа № 11. Бихроматный метод определения окисляемости воды (химическое потребление кислорода).....	37
Работа № 12. Определение перманганатной окисляемости воды (химическое потребление кислорода).....	40
Работа № 13. Определение биохимического потребления кислорода.....	44
3. ТВОРЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ.....	50
3.1. Титриметрия .....	50
3.2. Спектрофотометрия .....	54
Список литературы .....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Уже в настоящее время человечество столкнулось с проблемой нехватки пресной воды. Тысячелетия природная вода используется для питья, приготовления пищи, поддержания в чистоте человека и его жилища, в содержании домашних животных и при производстве предметов разного назначения, без которых существование человека на планете Земля было бы невозможным.

Многие годы казалось, что запасы воды безграничны, а контроль ее качества не являлся обязательной процедурой. К сожалению, и сейчас не все понимают, насколько остро на планете стоит проблема нехватки водных ресурсов.

Питьевая вода – это самый важный фактор здоровья человека. Вода является жизненно необходимой, она используется и потребляется везде: в быту, сельском хозяйстве и промышленности. Вода необходима человеческому организму в большей степени, чем все остальное, кроме кислорода. Без пищи здоровый человек может прожить около 3-4 недель, а без воды продержится только несколько суток. Живая клетка состоит на 2/3 из воды, следовательно, для поддержания жизнедеятельности и нормального функционирования, она нуждается в большом количестве воды. Вода играет неотъемлемую роль в создании и восстановлении тканей организмов, содействует регулированию температуры тела.

## 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Практически все водные источники подвергаются антропогенным и техногенным воздействиям различной интенсивности. Поэтому чрезвычайно важно сформулировать пакет требований к комплексу свойств и составу воды, при которых она не оказывает неблагоприятного воздействия на здоровье человека как при употреблении внутрь, так и при использовании в гигиенических целях и в производстве продуктов питания. Особые требования устанавливаются для воды питьевой. Считается, что длительное употребление некачественной питьевой воды в 80% случаев является причиной возникновения различных хронических заболеваний.

Контроль качества воды проводится при проведении экоаналитического контроля разного уровня, такого как:

- ◆ глобальный биосферный мониторинг;
- ◆ геосистемный региональный или природохозяйственный мониторинг;
- ◆ локальный биоэкологический или санитарно-гигиенический мониторинг.

К настоящему времени на планете Земля создана система биосферных заповедников, национальных парков и т.п. Они служат своеобразными «стандартами» пригодной для жизни человека среды обитания. Так, на территории Самарской области расположен Большой жигулевский заповедник, в котором сохраняются необходимые условия для существования широкого спектра представителей флоры и фауны.

Для каждого человека также чрезвычайно важным является наличие в государстве служб, следящих за состоянием среды, в которой он проживает: чистотой воздуха, качеством воды, загрязненностью почвы и т.д. В настоящее время в России достаточно хорошо развита система санитарно-токсикологического

мониторинга. Обязательному контролю подлежит вода, используемая для различных нужд в быту и на производстве. Очевидно, что набор загрязнителей, которые содержатся в воде, может быть чрезвычайно разнообразным и определяется множеством причин:

- ◆ наличием вблизи источника воды производства, являющегося потенциальным загрязнителем;
- ◆ нарушением целостности систем транспорта воды до потребителя;
- ◆ разовым загрязнением при возникновении чрезвычайной ситуации и т.п.

В 1982 г. Европейским сообществом (ЕС) принят список приоритетных загрязнителей, в который входило 129 веществ. Аналогичный список перечень был принят в США Агентством по охране окружающей среды. В эти группы входят указанные ниже основные группы веществ:

- ◆ неорганические соединения;
- ◆ летучие органические соединения;
- ◆ органические соединения средней летучести;
- ◆ полициклические органические углеводороды;
- ◆ пестициды, гербициды, бифенилы;
- ◆ фенолы;
- ◆ анилины и нитроароматические соединения;
- ◆ бензидины;
- ◆ оловоорганические соединения и др.

Как видно из перечня, перечислены практически все классы соединений. Сотрудники современных лабораторий, занимающихся контролем качества воды и укомплектованных необходимым для этого оборудованием, могут определять до 1500 соединений. Вывод о пригодности воды к использованию делается после определения содержания загрязнителей путем сравнения

полученных концентраций загрязнителей с ПДК (предельно допустимая концентрация). Для «чистой воды» концентрации загрязнителей не должны превышать ПДК.

При проведении мониторинга вод различной природы и различного назначения можно выделить следующие этапы:

- ◆ отбор пробы;
- ◆ пробоподготовка;
- ◆ обнаружение и идентификация загрязнителей;
- ◆ измерение концентрации загрязнителей.

К воде, предназначенной для приема внутрь (питьевая вода), предъявляются самые строгие требования по содержанию загрязнителей. Нормативы приведены, например, в гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1315-03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» и в ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» 1982.

Первая информация о степени загрязненности воды получается химиком-аналитиком на основе ее органолептического исследования. Важными показателями качества воды являются ее цвет и запах.

Цвет воды определяется через 2 часа после отбора пробы после ее предварительной фильтрации. При необходимости спектрофотометрически определяется длина волны максимума поглощения (или нескольких максимумов поглощения). В отсутствие приборов цвет воды (как правило, окрашены сточные воды) определяют визуальным наблюдением: светло-желтый, желто-зеленый и т.п. Правила спуска сточных вод в водоем требуют, чтобы вода в водоеме после смешения ее со сточной водой не имела видимой окраски при толщине слоя 10 см. На практике определяют разбавление сточной воды, при котором ее цвет при

указанной толщине слоя перестает различаться. Для этого берут 3 цилиндра из бесцветного стекла и помещают их на лист белой бумаги. В первый цилиндр наливают сточную воду, во второй – разбавленную сточную воду (разбавление фиксируют), в третий – дистиллированную воду. Разбавление проводят до тех пор, пока при просматривании сверху через воду во втором и третьем цилиндрах бумага не будет выглядеть одинаково (высота слоя воды – 20-25 см).

Цветность воды определяется также путем сравнения с растворами специально приготовленной шкалы цветности (на основе определенных концентраций раствора хрома-кобальта) и выражается в степенях цветности этой шкалы (в градусах). Согласно требованиям к питьевой воде этот показатель не должен превышать 20 градусов.

Основные «виновники» появления цветности водоемов – органические вещества, вымываемые из почвы дождем (в основном гуминовые и фульвовые кислоты). Цвет воды может также указывать на то, что она может быть загрязнена человеком. Наличие гуминовых кислот может приводить к повышению проницаемости некоторых ионов металлов в кишечнике: железа, марганца и др.

Мутность – это показатель, который характеризует наличие в воде взвешенных веществ неорганического происхождения (например, карбонаты различных металлов, гидроокиси железа), органического происхождения (коллоидное железо и т.п.), минерального происхождения (песка, глины, ила), а также микробиологического происхождения (бактерио-, фито- или зоопланктона) и измеряется в мг/дм<sup>3</sup>.

Запах воды определяется как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50-65°C в колбе, покрытой часовым стеклом. Результат определения запаха выражают описательно:



- ◆ хлорный – запах свободного хлора;
- ◆ землистый – запах влажной почвы;
- ◆ фенольный;
- ◆ запах нефти;
- ◆ аптечный;
- ◆ сероводородный;
- ◆ навозный;
- ◆ затхлый;
- ◆ запах гниющего сена;
- ◆ рыбный;
- ◆ гнилостный и т.д.

Может проводиться приближенно-количественное определение запаха. Если запах воды вызван веществами, имеющими кислотные или основные свойства, запах надо определять при оптимальном значении рН. Испытания проводят в помещении, в которое не проникают запахи.

Следует помнить, что все получаемые результаты анализа воды будут правильными только в том случае, если проба отобрана правильно. Но и правильный отбор пробы не гарантирует верного результата, если неверно выбран метод концентрирования определяемого вещества (в случае анализа природных и питьевых вод) или не проведено ее консервирование.

### **Отбор и консервирование проб воды**

Способ отбора пробы зависит от цели анализа. Состав отбираемой для анализа воды может заметно меняться. Перед отбором пробы необходимо иметь сведения о возможных изменениях с тем, чтобы отобрать среднюю или среднепропорциональную пробу в течение того времени, когда предполагается изменение состава.

Для характеристики изменения состава воды, например, отдельных стоков в различное время дня надо отбирать разовые пробы. При спуске стоков в водоемы нельзя ограничиваться анализом только самих стоков, нужно контролировать состав воды выше и ниже сброса.

В водоеме пробу воды лучше всего отбирать батометром (если глубина водоема не менее 1 м). Если в воде присутствует свободный  $H_2S$ , то правильный отбор пробы особенно важен. В таких случаях на месте отбирают специальные пробы воды только для определения сероводорода. В этом случае пробу отбирают либо в сосуды с раствором едкого натра, либо с раствором ацетата кадмия.

Стекло, из которого изготовлена обычная стеклянная посуда, разрушается сточной водой (особенно при хранении), поэтому для хранения проб воды следует пользоваться посудой из бoroсилкатного стекла (пайрекс) или из полиэтилена.

При длительном стоянии отобранной для анализа пробы в ней могут произойти существенные изменения. Если нельзя начать анализ воды сразу или через 12 часов после отбора, ее нужно консервировать для стабилизации химического состава. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа воды обычно требуется отобрать пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют добавлением различных веществ. Для определения содержания некоторых компонентов, например, сульфидов, сульфитов, агрессивной двуокиси углерода, следует брать пробы в отдельные бутылки для каждого из этих определений. Консервирование вод весьма затруднительно при наличии в них осадка. Консервирование допускается только в том случае, если консервирующий реагент не препятствует определению тех или иных компонентов и если определение невозможно провести непосредственно после отбора пробы.

При определении всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина и т.п. консервируют, добавляя  $H_2SO_4$ : 2,00 мл разбавленной (1:3) кислоты на 1 л  $H_2O$ . Пробы для определения взвешенных веществ и сухого остатка консервируют, прибавляя к ним 2,00 мл  $CHCl_3$  на 1 литр  $H_2O$ . После добавления хлороформа воду хорошо взбалтывают. При определении фенолов воду подщелачивают (5,0000 г  $NaOH$  / 1л  $H_2O$ ). Пробы, содержащие менее 0,05 мг/л фенолов, надо анализировать сразу. Пробы для определения БПК хранят при 3-4°C и анализируют как можно скорее.

Очевидно, что состав воды будет определяться ее происхождением. Природные воды, как правило, содержат загрязнители в наименьших количествах. ГОСТ на питьевую воду регламентирует содержание широкого перечня веществ. Состав сточных вод меняется в зависимости от вида производства. Методы анализа, выбираемые для контроля, определяются его целями. В настоящем пособии рассмотрены те методы, которые рекомендованы для определения ряда катионов и анионов в ГОСТ на питьевую воду. Они могут быть использованы также и при анализе прочих вод.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДЕ

### *Работа № 1. Определение сухого остатка*

Сухой остаток характеризует количество растворенных органических и неорганических веществ, что, естественно, отражается на органолептических свойствах воды. Установлено, что в воде потребляемой человеком может содержаться до 1000 мг /л сухого остатка.

Количество сухого остатка влияет на вкус питьевой воды. Человек может потреблять воду с сухим остатком до 1000 мг/л без риска для своего здоровья. При более высоком содержании сухого остатка вкус воды часто становится неприятным горько-соленым. В том случае, когда присутствует низкий уровень сухого остатка, вода может не иметь вкуса и ее также неприятно пить.

### *Выполнение определения*

Сухую, доведенную до постоянной массы фарфоровую чашку, взвешивают на аналитических весах. Затем в нее помещают необходимую аликвоту анализируемой воды (20,00 мл или более) и выпаривают досуха на плитке. Чашку охлаждают и вновь взвешивают. По полученным данным рассчитывают сухой остаток.

### **Расчет**

$$\text{Сухой остаток} = \frac{m_{\text{кон.}} - m_{\text{нач.}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{г/л})$$

где  $m_{\text{кон}}$  – масса фарфоровой чашки с сухим остатком (г);  $m_{\text{нач}}$  – начальная масса фарфоровой чашки (г);  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем анализируемой воды (л).

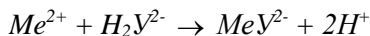
## **Работа № 2. Определение общей жесткости воды ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ )**

Жесткость воды характеризует свойство, связанное с наличием растворенных солей щелочноземельных металлов, главным образом, ионов кальция и магния (то есть "солей жесткости"). Если в воде содержится малое количество солей кальция и магния, то такая вода считается мягкой, а в случае высокого их содержания – жесткой.

Численное выражение жесткости воды – это концентрация ионов магния и кальция в ней. Жесткость выражается в градусах жесткости (Ж) по ГОСТ Р 52029-2003 [21], так, что соответствует концентрации щелочноземельного элемента, выраженного в мг/дм<sup>3</sup> (г/м<sup>3</sup>) ( $1 \text{ }^\circ\text{Ж} = 1 \text{ мг-экв/л}$ ). Процедуру определения общей жесткости воды регламентирует документ ГОСТ 4151-72 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости (с Изменением № 1).

### *Сущность метода*

Определение  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  основано на титровании исследуемого раствора в нейтральной или слабощелочной среде (рН = 7–11) раствором трилона Б в присутствии индикатора ЭХЧТ с образованием прочных, хорошо растворимых в воде внутрикмоплексных соединений.



Определению жесткости рассматриваемым методом мешает присутствие ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . Если присутствуют  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (нечетко изменяется окраска), их удаляют прибавлением к раствору 5%-ного  $Na_2S$ .

Если присутствует  $Mn^{2+}$  (в этом случае постоянно обесцвечивается окраска индикатора), то до введения реактивов к аликвоте прибавляют 5 капель 1 %-ного солянокислого гидроксилamina  $NH_2OH \cdot HCl$ .

### *Приготовление рабочих растворов*

**Трилон Б (0,05 н раствор)** может быть приготовлен с использованием фиксанала или путем растворения навески. При этом 9,3000 г трилона Б растворяют в мерной колбе объемом 1 л в небольшом количестве воды и доводят до метки дистиллированной водой. При необходимости титр полученного раствора проверяют по раствору  $MgSO_4$  известной концентрации.

**Аммиачный буфер** – к 50,00 мл 25 %-ного  $NH_4OH$  прибавляют 10,0000 г сухого  $NH_4Cl$  и разбавляют дистиллированной водой до 500,00мл.

**Индикатор – эриохром черный Т (ЭХЧТ)** – смешивают индикатор ЭХЧТ с  $KCl$  в соотношении 1:200 и тщательно растирают в ступке.

### *Выполнение определения*

К 100,00 мл отфильтрованной исследуемой воды (или к меньшему объему, доведенному до 100,00 мл дистиллированной водой – проба должна содержать не более 0,5 мг.-экв.  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) прибавляют 5,00 мл аммиачного буфера, 20-30 мг индикатора ЭХЧТ и титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю.

### **Расчет**

$$Ж = \frac{C_{нтр} \cdot V_{тр} \cdot 10^3}{V_{H_2O}} \quad (\text{мг-экв/л})$$

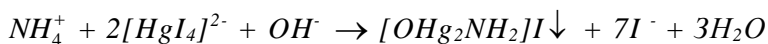
где  $C_{нтр}$  – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б (моль/л);  $V_{тр}$  – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование (мл);  $V_{H_2O}$  – объем воды, взятой для анализа (мл).

### **Работа № 3. Определение суммарного содержания аммиака аммония ( $NH_3 + NH_4^+$ ) и иона**

Азот в воде можно обнаружить в органических соединениях – белковых и небелковых, а также неорганических в виде аммония, нитритов и нитратов. Вода, в которой встречается повышенное количество азота, находящееся в виде органических соединений или в виде катиона аммония, говорит о том, что источник воды загрязнен сточными водами. Используемый метод – спектрофотометрия, концентрация иона определяется методом абсолютной градуировки.

#### *Сущность метода*

Метод основан на взаимодействии иона аммония с реактивом Несслера в щелочной среде с образованием комплекса йодистого меркураммония желто-бурого цвета. Интенсивность окраски образующегося соединения пропорциональна концентрации иона аммония.



Часто (особенно при значительных концентрациях  $NH_3$  и  $NH_4^+$ ) возможно формирование высокодисперсного осадка. В этих случаях необходимо дать раствору постоять, подвергая затем анализу жидкость над осадком.

Определению  $NH_4^+$  мешают:

а) активный хлор, если его содержится больше  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , то к исследуемому раствору добавляют эквивалентное количество  $Na_2S_2O_3$ ;

б) соли жесткости,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др. – для их маскировки добавляют  $0,50 \text{ мл}$   $50\%$ -ного раствора виннокислого калия-натрия  $KNaC_4H_4O_6$ , который с большинством указанных катионов образует комплексные соединения; если содержание ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  больше  $100 \text{ мг/л}$  – воду перед анализом умягчают или перегоняют;

в) большие количества железа, цвет или мутность – если вода мутная или цветная, то для ее осветления к 250,00-300,00 мл воды добавляют 2,00-5,00 мл суспензии  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ . а затем отбирают для анализа прозрачный слой (в крайнем случае фильтруют через фильтр с синей лентой).

#### *Приготовление рабочих растворов*

**Реактив Несслера** (смесь комплексной соли  $K_2.[HgI_4]$  и  $KOH$ ) – 100,0000 г йодной ртути  $HgI$  и 70,0000 г иодида калия  $KI$  помещают в мерную колбу на 1 л. растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют  $NaOH$  (160,0000 г  $NaOH$  растворяют в 500,00 см<sup>3</sup> воды), доводят до метки дистиллированной водой, отстаивают, используют прозрачный раствор.

**Основной стандартный раствор  $NH_4Cl$**  (1,00 мл раствора содержит 1,0000 мг иона  $NH_4^+$ ) – 2,9720 г соли растворяют в колбе на 1 литр и доводят дистиллированной водой до метки (раствор хранится в течение года).

**Рабочий стандартный раствор  $NH_4Cl$**  (1,00 мл раствора содержит 0,0500 мг иона  $NH_4^+$ ). Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора  $NH_4Cl$  в 20 раз дистиллированной водой.

#### **Маскирующие реагенты:**

а)  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  – 500,0000 г  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в колбе на 1 л, доводят водой до метки, добавляют 5,00-10,00 мл реактива Несслера. После осветления раствор не содержит иона  $NH_4^+$  (если содержит, то добавляют еще 2,00-5,00 мл реактива Несслера);

б) суспензия  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ .

#### *Выполнение определения*

**Построение градуировочного графика:** в мерные колбы на 50,00 мл вносят 0,00; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00 мл ра-



бочего стандартного раствора  $NH_4Cl$  доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 1,00 мл раствора  $KNaC_4H_4O_6$  – перемешивают, 1,00 мл реактива Несслера, перемешивают. Дают постоять 10 минут и фотометрируют со светофильтром с  $\lambda = 400 - 425$  нм. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (А) от содержания аммиака.

**Анализ исследуемого раствора:** аликвотную часть исследуемой (или осветленной) пробы помещают в мерную колбу на 50,00 мл и доводят дистиллированной водой до метки, прибавляют 1,00 мл раствора  $KNaC_4H_4O_6$ : перемешивают, прибавляют 1,00 мл реактива Несслера, вновь перемешивают. Дают 10 минут постоять и фотометрируют относительно раствора сравнения ( $\lambda - 400-425$  нм). Используя величину измеренной оптической плотности находят по градуировочному графику содержание иона  $NH_4^+$  в исследуемом растворе.

### Расчет

$$C_x = C_{град.} \cdot \frac{50,00}{V} \text{ (мг/л)}$$

где  $C_x$  – концентрация  $NH_4^+$  в исследуемой пробе (мг/л);  $C_{град}$  – концентрация  $NH_4^+$ , определенная по градуировочному графику (мг/л);  $V$  – объем пробы, взятый для анализа (аликвотной части) (мл); 50,00 – объем мерной колбы (мл).

### ***Работа № 4. Определение содержания в воде общего железа***

Железо обладает слабыми токсическими свойствами по отношению к организму человека, однако при высоких содержаниях железа в питьевой воде может происходить отложение соединений железа в тканях и органах.

В воде железо может присутствовать как в свободном виде, так и в виде двух- и трехвалентных ионов.

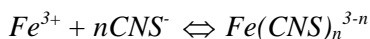
Двухвалентное железо ( $Fe^{2+}$ ) обычно обнаруживается в артезианских скважинах при условии отсутствия в них растворенного кислорода. Вода с высоким содержанием такого железа может быть изначально прозрачной, но при отстаивании или нагревании она приобретает желтовато-коричневый цвет, что происходит в результате окисления железа двухвалентного до трехвалентного с образованием нерастворимых солей трехвалентного железа.

Трехвалентное железо ( $Fe^{3+}$ ) – присутствует в поверхностных водных источниках в окисленном состоянии, обычно в нерастворимой форме.

В природной воде присутствует еще одна форма железа – органическое железо. В воде такое железо встречается в различных формах и в составе различных комплексных соединений ионов трехвалентного железа с растворенными неорганическими и органическими соединениями. В болотных водах наблюдается повышенное содержание такого железа, вследствие чего вода имеет бурый или буроватый цвет. Такой воде характерен неприятный металлический вкус.

#### *Сущность метода*

Метод основан на взаимодействии  $Fe^{3+}$  в сильнокислой среде с роданид-ионами с образованием комплексного соединения, окрашенного в кроваво-красный цвет. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов  $Fe^{3+}$ . Чувствительность метода 0,0500-1,0000 мг/л ионов  $Fe^{3+}$ .



В зависимости от концентрации роданида и кислотности среды  $Fe^{3+}$  может образовывать различные комплексы состава  $Fe(CNS)_n^{3-n}$ , где  $n=1, \dots, 6$ .

Для получения воспроизводимых результатов при фотометрических определениях  $Fe^{3+}$  необходимо соблюдать равенство концентраций роданид-ионов в исследуемых и стандартных растворах и поддерживать определенную кислотность раствора. Обычно добавляют большой избыток роданида (при этом в растворе преимущественно образуется комплексный ион  $[Fe(CNS)_4]^-$ ), оптимальной кислотностью считают интервал pH 1,0–1,5. При соблюдении этих условий растворы подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в большом интервале концентраций железа.

**ВНИМАНИЕ!** Окраска образующихся комплексов из-за восстановления  $Fe^{3+}$  ионами роданида малоустойчива, поэтому фотометрировать раствор необходимо сразу же после добавления раствора роданида.

Определению железа в виде роданида мешают:

а) ионы, образующие с  $Fe^{3+}$  комплексные соединения.

Например, ионы



б) восстановители, способные восстанавливать трехвалентное железо до двухвалентного  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Sn^{2+}$ ;

в) окислители, разрушающие роданид-ион -  $MnO_4^-, NO_2^-, Cr^{2+}$ ,  $H_2O_2$ , разбавленная  $H_2SO_4$ .

#### *Приготовление рабочих растворов*

**Основной стандартный раствор соли  $Fe^{3+}$**  (1,00 мл раствора содержит 0,1000 мг Fe) – 0,8607 г свежеперекристаллизованных железо-аммонийных квасцов  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 5,00 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

**Рабочий стандартный раствор соли  $Fe^{3+}$**  (1,00 мл раствора содержит 0,0100 мг Fe) – готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

Роданид калия (или аммония) – 10 %-ный раствор.

Азотная кислота – разбавленная 1:1.

#### *Выполнение определения*

а) **качественное определение железа** с приближенной количественной оценкой.

В пробирку наливают 10,00 мл исследуемой воды, добавляют 4-5 капель  $HNO_3$  (1:1) и 0,20 мл  $KCNS$  или  $NH_4CNS$ . После внесения каждого реактива содержимое пробирки перемешивают. Приближенное содержание железа определяют в соответствии с таблицей.

<b>Окрашивание при рассмотрении сбоку</b>	<b>Окрашивание при рассмотрении сверху вниз</b>	<b>Содержание Fe в мг/л</b>
Окрашивания нет	Окрашивания нет	менее 0,05
Едва заметное желтовато-розовое	Чрезвычайно слабое желтовато-розовое	0,10
Очень слабое желтовато-розовое	Слабое желтовато-розовое	0,25
Слабое желтовато-розовое	Светло-желтовато-розовое	0,50
Светло-желтовато-розовое	Желтовато-розовое	1,00
Сильное желтовато-розовое	Желтовато-красное	2,00
Светло-желтовато-красное	Ярко-красное	более 2,00

б) **количественное определение** с помощью фотоэлектроколориметра.

Построение градуировочного графика: в мерные колбы емкостью 25,00 мл последовательно вливают 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл рабочего стандартного раствора соли  $Fe^{3+}$  (в 1,00 мл раствора – 0,0100 мг  $Fe$ ), добавляют в каждую из колб по 1,00 мл  $HNO_3$  (1:1), затем последовательно добавляют в каждую колбу по 4,00 мл  $KCNS$  (или  $NH_4CNS$ ), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и сразу же измеряют оптическую плотность растворов с синим светофильтром. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности ( $A$ ) от содержания  $Fe$ .

**Анализ исследуемого раствора:** в мерную колбу емкостью 25,00 мл отбирают 20,00 мл исследуемой воды или меньший объем, если содержание  $Fe$  более 1,00 мг/л, добавляют 1,00 мл  $HNO_3$  (1:1), 4,00 мл  $KCNS$ , перемешивают и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром. По градуировочному графику находят содержание железа.

### Расчет

Содержание общего железа ( $C_x$ ) вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{C_{град} \cdot 25,00}{V} \text{ (мг/л)}$$

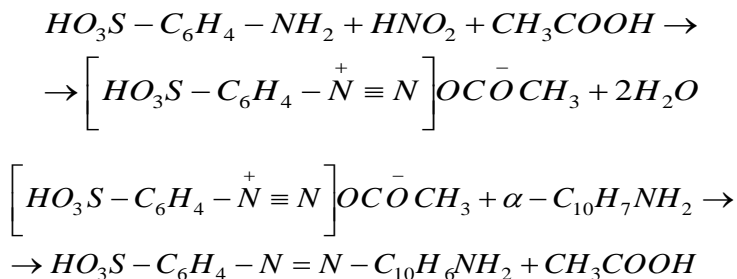
где  $C_{град}$  – концентрация  $Fe$ , определенная по градуировочному графику (мг/л);  $V$  – объем пробы, взятой для определения (мл); 25,00 – объем мерной колбы (мл).

### **Работа № 5. Определение нитритов**

Использующийся метод – спектрофотометрия, концентрация иона определяется методом абсолютной градуировки.

#### *Сущность метода*

Метод основан на взаимодействии нитрит-иона с сульфаниловой кислотой, входящей в состав реактива Грисса, с образованием азосоединения розового цвета.



Метод позволяет определить от 0.0050 до 0,0300 мг  $NO_2^-$ .

*Определению нитрит-иона мешают:* мутность и цвет анализируемого раствора. Для его осветления добавляют суспензию  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ .

Реакция ускоряется при нагревании на водяной бане до 50-60°C.

#### *Приготовление рабочих растворов*

**Основной стандартный раствор** азотистокислого калия (1,00 мл раствора содержит 1,0000 мг нитрит-иона) – 1.4970 г  $NaNO_2$ : помещают в колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки водой. В качестве консерванта добавляют 1,00 мл хлороформа к 1 л раствора.

**Рабочий стандартный раствор** азотистокислого калия (1,00 мл раствора содержит 0,0010 мг  $NO_2^-$ ) – готовят в день

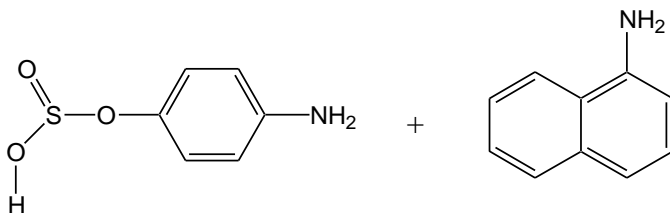
проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 1000 раз дистиллированной водой.

**Реактив Грисса** – 10,0000 г сухого реактива Грисса растворяют в 100,00 мл 12 %-ной  $CH_3COOH$ . При необходимости реактив Грисса также можно приготовить следующим образом:

а) 0,5000 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150,00 мл 30 %-ного раствора  $CH_3COOH$ ;

б) к 0,2000 г  $\alpha$ -нафтиламина добавляют 20,00 мл воды и 150,00 мл 5 %-ного раствора  $CH_3COOH$ ;

в) смешивают приготовленные растворы сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина в соотношении 1:1.



$CH_3COOH$  (12 %-ная) – 25,00 мл ледяной  $CH_3COOH$  доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 200,00 мл.

#### *Выполнение определения*

Построение градуировочного графика: в мерные колбы на 50,00 мл вносят 0,00; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 5,00; 10,00 мл рабочего стандартного раствора  $KNO_2$ , добавляют 2,00 мл **свежеприготовленного реактива Грисса** (либо  $\approx 0,1000$  г сухого реактива Грисса), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Колбы закрывают пробками и помещают в темное место.

Через 30-40 минут измеряют оптическую плотность (A) растворов с зеленым светофильтром ( $\lambda = 520$  нм). По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической

плотности от содержания нитрит-иона. Если для уменьшения времени протекания реакции используют нагревание растворов, предварительно определяют оптимальное время ее протекания.

**Анализ исследуемого раствора:** в мерную колбу на 50,00 мл вносят аликвотную часть анализируемой (или осветленной) пробы ( $\approx 10,00$  мл) добавляют 2,00 мл свежеприготовленного реактива Грисса, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой, помещают в темное место и через 30–40 минут измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром. По градуировочному графику определяют содержание  $NO_2^-$ .

### Расчет

$$C_x = \frac{C_{град.} \cdot 25,00}{V} \quad (\text{мг/л})$$

где  $C_x$  – концентрация  $NO_2^-$  в исследуемой пробе (мг/л);  $C_{град.}$  – концентрация  $NO_2^-$  по градуировочному графику (мг/л);  $V$  – объем пробы, взятый для анализа (мл); 50,00 – объем мерной колбы (мл).

### ***Работа № 6. Определение нитратов***

Наличие в анализируемой пробе воды окисленных форм азота, особенно нитратов, позволяет говорить о вероятном неорганическом происхождении загрязнителя.

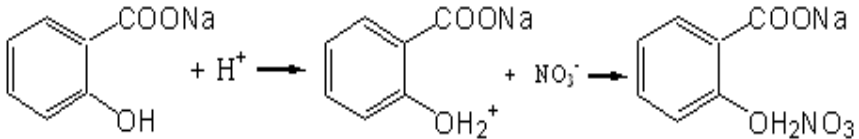
В природных водоемах содержание азота аммонийных солей находится в интервале от 0,00 до 1,00 мг/л в зависимости от степени загрязнения и не должно превышать 10,00 мг/л (для азота). Такой же предел установлен и для нитратов.

Использующийся метод – спектрофотометрия, концентрация иона определяется методом абсолютной градуировки.



### Сущность метода

Метод основан на взаимодействии нитрат-иона с раствором салицилово-кислого натрия (подкисленного серной кислотой) с образованием соединения желтого цвета.



Определению нитрат-иона мешают:

а) цвет раствора – удаляют введением суспензии  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ;  
б) хлориды ( $>200,00$  мг/л) – для их удаления добавляют ионы  $Ag^+$  в количестве, эквивалентном присутствующим хлорид-ионам; осадок отфильтровывают;

в) железо – перед выпариванием анализируемой воды, для маскировки мешающего действия ионов железа добавляют 8-10 капель раствора калия – натрия-виннокислого  $KNaC_4H_4O_6$ .

### Приготовление рабочих растворов

**Основной стандартный раствор** азотнокислого калия (1,00 мл раствора содержит  $0,1000$  мг  $NO_3^-$ ) –  $0,1630$  г  $KNO_3$  высушивают при  $105 \pm 2^\circ C$ , помещают в колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки водой. В качестве консерванта добавляют 1,00 мл хлороформа.

**Рабочий стандартный раствор** азотнокислого калия (1,00 мл раствора содержит  $0,0010$  мг  $NO_3^-$ ) – готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз дистиллированной водой.

**Салициловокислый натрий** – 5-10 %-ный раствор

**Едкий натр** – 10,00 н раствор.

### Выполнение определения

**Построение градуировочного графика**, к 0,00; 0,40; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00; 3,00; 4,00 мл рабочего стандартного раствора  $KNO_3$  добавляют по 1,00 мл салициловокислого натрия; 8-10 капель  $KNaC_4H_4O_6$  и выпаривают досуха в фарфоровых чашках (не дать пригореть!), охлаждают, добавляют по 1,00 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , перемешивают, оставляют постоять на 10 минут, а затем количественно переносят в мерные колбы на 50,00 мл. В каждую колбу 4 раза добавляют дистиллированную воду ( $\approx$  по 5,00 мл), 7,00 мл 10,00 н раствора  $NaOH$ , доводят водой до метки и сразу фотометрируют ( $\lambda=400$  нм).

**ВНИМАНИЕ!** Окраска образовавшегося соединения устойчива только в течение 10 минут.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания нитрат-иона.

**Анализ исследуемого раствора;** аликвоту анализируемой воды (5,00-10,00 мл) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 1,00 мл салициловокислого натрия, 8-10 капель  $KNaC_4H_4O_6$  и выпаривают досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1,00 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , тщательно растирают стеклянной палочкой и оставляют на 10 минут. Затем переносят количественно в мерную колбу на 50,00 мл, добавляют 7,00 мл 10,00 н  $NaOH$ , добавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют ( $\lambda=400$  нм). По градуировочному графику определяют содержание  $NO_3^-$ .

### Расчет

$$C_x = \frac{C_{град.} \cdot 50,00}{V} \text{ (мг/л)}$$

где  $C_x$  – концентрация  $NO_3^-$  в исследуемой пробе (мг/л);  $C_{град.}$  – концентрация  $NO_3^-$  по градуировочному графику (мг/л);  $V$  – объем аликвоты, взятый для анализа (мл); 50,00 – объем мерной колбы (мл).

## ***Работа № 7. Определение сульфатов***

### *Сущность метода*

Метод основан на титровании сульфата бария раствором трилона Б по остатку. При этом проводят несколько стадий определения.

1. сульфат-ион связывают ионами  $Ba^{2+}$  в осадок  $BaSO_4$ ;
2. образовавшийся осадок  $BaSO_4$  растворяют в избытке трилона Б;
3. избыток трилона Б оттитровывают раствором  $MgSO_4$  с индикатором ЭХЧТ;
4. расчет ведут традиционным способом.

### *Приготовление рабочих растворов*

**Раствор  $BaCl_2$**  для качественного определения сульфат-ионов – 10 %-ный.

**Раствор  $BaCl_2$**  для количественного определения сульфат-ионов – 0,05 н **Раствор трилона Б** – 0,10 н.

**Раствор  $MgSO_4$**  – 0,10 н.

### *Выполнение определения*

**а) качественное определение  $SO_4^{2-}$**  с приближенной количественной оценкой.

К 5,00 мл исследуемой воды добавляют 4-5 капель  $HCl$  (1:1) и 0,50 мл 10%-ного раствора  $BaCl_2$ , раствор перемешивают. Приближенное содержание  $SO_4^{2-}$  определяют в соответствии с таблицей.

	Отсутствие муты	Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	Слабая муть, появляющаяся сразу	Сильная муть, быстро оседает
Содержание $SO_4^{2-}$ (мг/л)	5,00	5,00-10,00	10,00-100,00	100,00-500,00

б) **количественное определение  $SO_4^{2-}$**  комплексометрическим методом титрования по остатку.

К 350,00 мл анализируемой воды добавляют  $HCl$  до кислой среды (по универсальному индикатору) и упаривают до 50,00 мл. К аликвоте упаренной воды ( $\approx 50,00$  мл) добавляют 25,00мл 0,05 н раствора  $BaCl_2$ , кипятят 10 минут и оставляют на 1 час на выключенной плитке. Затем отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его на фильтре дистиллированной водой 4–5 раз до отрицательной реакции на присутствие хлорид-ионов (проба с раствором  $AgNO_3$ ). Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования (или стакан), добавляют 5,00 мл концентрированного аммиака, 10,00 мл 0,10 н раствора трилона Б и кипятят до растворения осадка (среда должна быть щелочной, иначе комплекс не образуется). Если все условия выполнены, а осадок не растворяется, необходимо добавить еще точно отмеренное количество трилона Б (которое также учитывают при расчетах).

Полученный раствор охлаждают, добавляют 5,00–10,00 мл аммиачного буфера, индикатор ЭХЧТ (до синей окраски) и титруют 0,10 н раствором  $MgSO_4$  до перехода окраски в винно-красную.

### Расчет

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{(C_{нтр.Б} \cdot V_{тр.Б} - C_{нMgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}) \cdot M_{ЭSO_4^{2-}}}{V_{H_2O}} \quad (мг/л)$$

где  $C_{н.тр.Б}$  – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б (моль/л);  $V_{тр.Б}$  – объем трилона Б, добавленного до полного растворения осадка (мл);  $C_{н. MgSO_4}$  – молярная концентрация эквивалента раствора  $MgSO_4$  (моль/л);  $V_{MgSO_4}$  – объем раствора  $MgSO_4$ , пошедший на оттитровывание избытка трилона Б (мл);  $M_{эSO_4^{2-}}$  – молярная масса эквивалента сульфат-иона, равная 96 мг/моль;  $V_{H_2O}$  – объем анализируемой воды, выраженный в литрах (0,35 л).

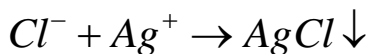
### ***Работа № 8. Аргентометрическое определение хлоридов***

Подготовка питьевой воды перед ее подачей в водопровод как правило предполагает стадию хлорирования. При этом чаще всего используются неорганические соединения хлора, гидролизующиеся с образованием хлора и, впоследствии, хлоридов.

Определение содержания в воде хлоридов проводится по ГОСТ 4245-72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. А сама методика выполнения измерения регламентируется другим документом – ПНД Ф 14.1:2:3.96-97. Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом.

#### *Сущность метода*

Метод основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде (рН=6,5 – 10) в присутствии индикатора  $K_2CrO_4$  (метод Мора).



Определению мешает присутствие ионов  $PO_4^{3-}$  (> 25,00 мг/л),  $Fe^{3+}$  (>10,00 мг/л) и катионов, образующих осадки с  $Cl^{-}$ .

*Приготовление рабочих растворов*

**Рабочий раствор нитрата серебра  $AgNO_3$**  – 2,4000 г  $AgNO_3$  помещают в мерную колбу на 1 литр и доводят дистиллированной водой до метки. Точную концентрацию устанавливают по раствору  $NaCl$ , приготовленному из фиксаля или по точной навеске.

**Раствор  $AgNO_3$  для качественного определения хлорид-ионов** – 10%-ный.

**Раствор  $K_2CrO_4$**  – 5 %-ный.

*Выполнение определения*

а) **качественное определение  $Cl^-$**  с приближенной количественной оценкой.

К 5,00 мл исследуемой воды добавляют 3 капли 10 %-ного раствора  $AgNO_3$ . Приближенное содержание  $Cl^-$  определяют в соответствии с таблицей.

	Опалесценция, слабая муть	Сильная муть	Хлопья, осаждающиеся не сразу	Белый объемистый осадок
Содержание $Cl^-$ (мг/л)	1,00-10,00	10,00-60,00	50,00-100,00	> 100,00

В зависимости от содержания  $Cl^-$ , необходимо брать для анализа различный объем воды. Если содержание хлорид-иона – в пределах 100,00-250,00 мг/л, для анализа необходимо брать 100,00 мл воды; если 250,00-280,00 мг/л – 50,00 мл воды; если > 800,00 мг/л – объем воды берется < 5,00 мл.

б) **количественное определение  $Cl^-$** .

К необходимой для анализа аликвоте воды (100,00 мл или меньше) добавляют 1,00 мл 5 %-ного раствора  $K_2CrO_4$  и титруют раствором  $AgNO_3$  до появления оранжево-бурой окраски.

## Расчет

$$m_{Cl^-} = T_{AgNO_3/Cl^-} \cdot V_{AgNO_3} \quad (2)$$

$$C_{Cl^-} = \frac{m_{Cl^-}}{V_{H_2O}} \quad (\text{мг/л})$$

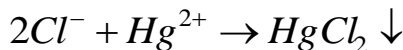
$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{T_{AgNO_3} \cdot M_{\text{э}Cl^-}}{M_{\text{э}AgNO_3}} \quad (\text{г/мл})$$

где  $m_{Cl^-}$  – масса хлорид-иона (г);  $C_{Cl^-}$  – концентрация хлорид-иона (мг/л);  $T_{AgNO_3/Cl^-}$  – титр раствора  $AgNO_3$  по хлорид-иону (г/мл);  $V_{AgNO_3}$  – объем раствора  $AgNO_3$ , израсходованный на титрование (мл);  $V_{H_2O}$  – объем воды, взятой для анализа (л);  $T_{AgNO_3}$  – титр раствора  $AgNO_3$  (г/мл);  $M_{\text{э}Cl^-}$  – молярная масса эквивалента хлорид-иона;  $M_{\text{э}AgNO_3}$  – молярная масса эквивалента  $AgNO_3$ .

## Работа № 9. Меркуриметрическое определение хлоридов

### Сущность метода

Метод основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата ртути (II)  $Hg(NO_3)_2$  в кислой среде в присутствии индикатора дифенилкарбазона.



Метод позволяет определить от 1,0000 до 10,0000 мг  $Cl^-$  в пробе. Определению  $Cl^-$  мешает присутствие ионов  $S^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ .

#### *Приготовление рабочих растворов*

**Рабочий раствор  $Hg(NO_3)_2$**  (0,10 н). Нитрат ртути (II) гигроскопичен, поэтому стандартный раствор его нельзя приготовить растворением точной навески. Обычно готовят вначале раствор  $Hg(NO_3)_2$  примерно 0,10 н. Для этого 16,7000 г  $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$  переносят в мерную колбу на 1 литр, добавляют 20,00 мл 6,00 н  $HNO_3$  (для улучшения растворимости  $Hg(NO_3)_2$  и предупреждения ее гидролиза) и доводят дистиллированной водой до метки. Затем устанавливают его титр по раствору  $NaCl$ .

**Раствор  $NaCl$**  – 0,10 н (готовят из фиксанала или по точной навеске).

**Дифенилкарбазон** – 2 %-ный раствор.

**Определение титра рабочего раствора  $Hg(NO_3)_2$ .**

К 10,00 мл 0,10 н раствора  $NaCl$  добавляют 1,00 мл 2 %-ного раствора дифенилкарбазона и титруют раствором  $Hg(NO_3)_2$  до появления синего окрашивания. Определяют титр раствора  $Hg(NO_3)_2$

$$T_{Hg(NO_3)_2} = \frac{C_{nNaCl} \cdot V_{NaCl} \cdot M_{ЭHg(NO_3)_2}}{V_{Hg(NO_3)_2} \cdot 1000} \quad (г/мл)$$

#### *Выполнение определения*

К 100,00 мл предназначенной для анализа воды (или к меньшему объему) добавляют 10,00 мл 2,00 н раствора  $HNO_3$ , 1,00 мл 2 %-ного раствора дифенилкарбазона и титруют раствором  $Hg(NO_3)_2$  до появления сине-фиолетового окрашивания. По результатам титрования рассчитывают содержание хлоридов



## Расчет

$$m_{Cl^-} = T_{Hg(NO_3)_2/Cl^-} \cdot V_{Hg(NO_3)_2} (г)$$

$$C_{Cl^-} = \frac{m_{Cl^-}}{V_{H_2O}} (мг/л)$$

$$T_{Hg(NO_3)_2/Cl^-} = \frac{T_{Hg(NO_3)_2} \cdot M_{ЭCl^-}}{M_{ЭHg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O}} (г/мл)$$

где  $m_{Cl^-}$  – масса хлорид-иона (г);  $C_{Cl^-}$  – концентрация хлорид-иона (мг/л);  $T_{Hg(NO_3)_2/Cl^-}$  – титр раствора  $Hg(NO_3)_2$  по хлорид-иону (г/мл);  $V_{Hg(NO_3)_2}$  – объем раствора  $Hg(NO_3)_2$ , израсходованный на титрование (мл);  $V_{H_2O}$  – объем воды, взятый для анализа (л);  $T_{Hg(NO_3)_2}$  – титр раствора  $Hg(NO_3)_2$  (г/мл);  $M_{ЭCl^-}$  – молярная масса эквивалента хлорид-иона;  $M_{ЭHg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O}$  – молярная масса эквивалента  $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$ .

### ***Работа № 10. Определение содержания ионов алюминия***

Основной путь поступления алюминия в организм человека – это пища, лекарства, питьевая вода, косметика и использование кухонной утвари. Алюминий – хорошо известный флокулирующий и коагулирующий агент, часто используемый при очистке воды. Хотя соединения алюминия не так токсичны, как тяжелые металлы, чрезмерное поступление алюминия в организм человека может вызвать серьезные проблемы со здоровьем, так как накопление этого металла в организме введет к губительным последствиям.

В лабораториях, контролирующих качество воды определение воды проводится по межгосударственному стандарту ГОСТ 18165-2014.

Знакомство с ним позволит изучить процедуру отбора проб, которая также регламентируется рядом нормативных документов (ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05). Указанный выше ГОСТ устанавливает следующие методы определения содержания алюминия:

- ◆ фотометрический метод с использованием органического реагента пирокатехиновый фиолетовый (метод А);
- ◆ фотометрический метод с использованием органического реагента алюминон (метод Б);
- ◆ флуориметрический метод с использованием реагента люмогаллиона (метод В);
- ◆ метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (метод Г);
- ◆ метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (метод Г).

В настоящем пособии приведена методика фотометрического определения алюминия с алюминоном (**метод Б**).

#### *Сущность метода*

Сущность метода заключается в образовании ионами алюминия окрашенного соединения с алюминоном и его последующем фотометрировании в интервале длин волн от 525нм до 540нм. Наиболее заметное мешающее влияние оказывает железо (III) и остаточный хлор. Это мешающее влияние удаляется путем добавления к анализируемой пробе аскорбиновой кислоты.

#### *Приготовление рабочих растворов*

##### **Раствор соляной кислоты – 0,3%.**

В колбе на 1 л готовят раствор, осторожно добавляя 3,00 мл концентрированной соляной кислоты к произвольному раствору воды и доводят полученный раствор до метки дистиллированной водой.

### **Ацетатный буферный раствор (концентрированный)**

В 400,00-500,00 мл дистиллированной воды растворяют 400,0000 ± 1,0000 г 3-водного ацетата натрия при нагревании на электрической плитке, не допуская закипания раствора. Охлаждают раствор, осторожно добавляют 155,00 мл ледяной уксусной кислоты и переносят в мерную колбу на 1 л, доводя объем до литра дистиллированной водой.

### **Ацетатный буферный раствор (разбавленный)**

Раствор готовят разбавлением концентрированного раствора в 10 раз. Контрольное значение рН – 4,9 ± 0,1. Если такое значение рН не получено, доводят его, используя раствор гидроксида натрия или уксусной кислоты.

### **Раствор гидроксида натрия – 40%**

В 60,00 мл дистиллированной воды осторожно при добавлении небольшими порциями и тщательном перемешивании растворяют 40,0000 г гидроксида натрия. Раствор хранится в полиэтиленовой посуде не более 1 месяца.

### **Раствор алюминона – 2,00 г/л**

Навеску реагента 0,5000 ± 0,0010 г растворяют в 125,00 мл нагретой до кипения дистиллированной воды, раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 125,00 мл разбавленного буферного раствора.

### **Раствор сульфата аммония – 33.3%**

50,0000 г сульфата аммония растворяют в 100,00 мл дистиллированной кислоты.

### **Реакционная смесь (реагент алюминон)**

Смешивают в соотношении 1:2:22 объемные части растворов сульфата аммония, алюминона и разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор может храниться в темной закрытой емкости не более 1 месяца.

В день анализа в необходимом объеме реакционной смеси растворяют аскорбиновую кислоту из расчета 30,0000 мг аскорбиновой кислоты на каждые 25,00 мл смеси.

Например, для приготовления 250,00 мл реакционной смеси берут 10,00 мл раствора сульфата аммония, 20,00мл раствора алюминона, 220,00 мл разбавленного буферного раствора и 300,0000 мг аскорбиновой кислоты.

### **Раствор надсернистого аммония**

Раствор готовят непосредственно перед проведением анализа из расчета  $(5,0000 \pm 0,1000)$  г соли на 10,00 мл дистиллированной воды.

### *Выполнение определения*

**Построение градуировочного графика.** В мерные колбы вместимостью 50,00 мл вносят рабочий градуировочный раствор алюминия (10,0000 мг/л или 10,0000 мкг/мл) в объеме от 0,10 до 1,40 мл, добавляют по 20,00 мл раствора HCl; перемешивают; приливают по 25,00 мл реакционной смеси, доводят до метки раствором соляной кислоты, вновь перемешивают и оставляют на 25-30 минут. Проводят измерение. Строят градуировочную зависимость в координатах  $A - C_{Al}$ .

**Анализ исследуемого раствора.** Если в пробе воды отсутствуют соединения, связывающие алюминий в прочные комплексы (фториды, фосфаты и полифосфаты, органические вещества – фульвокислоты, аминокислоты и др.), то в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 50,00 мл помещают 25,00 мл законсервированной (подкисленной) воды, приливают 25,00 мл реакционной смеси и перемешивают. Аналогично готовят холостую пробу, заменяя анализируемую пробу раствором соляной кислоты. Если в пробе содержатся вещества, связывающие алюминий, процедура подготовки пробы к анализу усложняется.

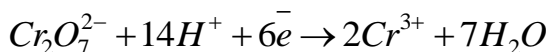
Массовая концентрация алюминия в разбавленной пробе должна соответствовать 0,2000-0,5000 мг/л.

Подготовленную соответствующим образом пробу воды фотометрируют в интервале длин волн от 525 нм до 540 нм. По полученному значению оптической плотности, используя градуировочный график определяют содержание алюминия в исследуемой пробе.

### ***Работа № 11. Бихроматный метод определения окисляемости воды (химическое потребление кислорода)***

#### *Сущность метода*

Окисляемость характеризует суммарное содержание органических веществ в воде. Определение химического потребления кислорода (ХПК) данным методом основано на окислении органических веществ бихроматом калия в кислой среде в присутствии катализатора  $Ag_2SO_4$ .



Избыток бихромата титруют раствором железоаммонийных квасцов.

Данным методом можно анализировать пресные воды с содержанием органических веществ от 5,0000 до 50,0000 мг кислорода на 1 л.

Определению мешают хлорид-ионы. Для их удаления добавляют  $HgSO_4$ :

1. если  $[Cl] < 1,00$  г/л, то к исследуемому раствору прибавляют 0,1000 г  $HgSO_4$  на 10,0000 мг  $Cl^-$ ;
2. если  $[Cl] > 1,00$  г/л, то добавляют  $HgSO_4$  в 15 раз больше к содержанию  $Cl^-$ . Одновременно в пробу вносят 5,00 мл концентрированной  $H_2SO_4$  для растворения  $HgSO_4$ ;

*Приготовление рабочих растворов*

**Основной стандартный раствор  $K_2Cr_2O_7$  (0,25 н)** – 12,2580 г х.ч.  $K_2Cr_2O_7$ , высушенного в течение 2 часов при  $105^\circ C$ , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра.

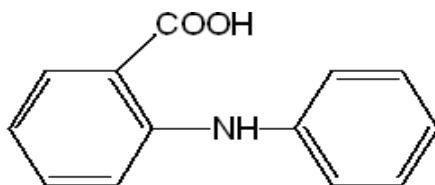
**Рабочий стандартный раствор  $K_2Cr_2O_7$  (0,025 н)** – готовят разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз.

**Основной стандартный раствор железоаммонийных квасцов  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  ( $\approx 0,25$  н)** – 98,0000 г квасцов растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20,00 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до 1 литра.

**Рабочий стандартный раствор  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  ( $\approx 0,025$  н)** – готовят разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз. Нормальность раствора устанавливают по бихромату калия.

**Раствор катализатора ( $Ag_2SO_4$  в концентрированной  $H_2SO_4$ )** – 13,0000 г  $Ag_2SO_4$  (ч.д.а.) растворяют в 1 литре концентрированной  $H_2SO_4$ ,

**Индикатор – N-фенилантралиловая кислота (2-дифениламинкарбоновая кислота)**



– 0,2500 г кислоты растворяют в 12,00 мл 0,10 н  $NaOH$  и доводят дистиллированной водой до 250,00 мл.

**Раствор  $NaOH$  (0,10 н)** – 0,1000 г  $NaOH$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 25,00 мл.

***Определение молярной концентрации эквивалента рабочего стандартного раствора  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ .***

В коническую колбу 750,00 мл наливают 25,00 мл 0,025 н раствора  $K_2Cr_2O_7$ , добавляют 175,00 мл дистиллированной воды, 15,00 мл раствора  $H_2SO_4(1:1)$ , охлаждают, добавляют 15 капель фенилантраниловой кислоты и титруют  $\approx 0,025$  н раствором железоаммонийных квасцов до перехода окраски от красно-фиолетовой в зеленую. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора железоаммонийных квасцов.

*Выполнение определения*

Пробу исследуемой воды 20,00 мл (или меньший ее объем, доведенный дистиллятом до 20,00 мл) помещают в колбу со шлифом для кипячения, добавляют 10,00 мл 0,025 н раствора  $K_2Cr_2O_7$ , 30,00 мл раствора  $Ag_2SO_4$  в  $H_2SO_4$  и 2 стеклянных капилляра для равномерного кипения. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят на самом слабом нагреве два часа. Затем охлаждают, снимают холодильник и промывают его стенки 25,00 мл бидистиллята. Содержимое колбы количественно переносят в коническую колбу на 750,00 мл, обмывая ее стенки 100,00 мл бидистиллята и охлаждают. К полученному раствору добавляют 15 капель раствора индикатора и избыток непрореагировавшего  $K_2Cr_2O_7$  титруют 0,025 н раствором железоаммонийных квасцов до перехода окраски из красновато-синей в синевато-зеленую, энергично перемешивая.

Аналогично проводят контрольный (холостой) опыт, в котором вместо анализируемой воды берут 20,00 мл бидистиллята.

По результатам титрования рассчитывают бихроматную окисляемость (ХПК), выраженную в миллиграммах кислорода на 1 литр сточной воды.

## Расчет

$$ХПК = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V} \text{ (мг } O_2/\text{л)}$$

где  $ХПК$  – химическое потребление кислорода (мг  $O_2/\text{л}$ );  $V_1$  – объем раствора железоммонийных квасцов, израсходованный на титрование в контрольном опыте (мл);  $V_2$  – объем раствора железоммонийных квасцов, израсходованный на титрование пробы (мл);  $C_n$  – молярная концентрация эквивалента раствора железоммонийных квасцов (моль/л);  $V$  – объем анализируемой воды (мл); 8 – эквивалент кислорода (г/моль-эquiv).

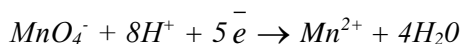
## ***Работа № 12. Определение перманганатной окисляемости воды (химическое потребление кислорода)***

### *Сущность метода*

Перманганатная окисляемость также используется для оценки содержания органических веществ в воде, как и бихроматная окисляемость. Отношение перманганатной окисляемости к бихроматной позволяет судить о природе органического вещества воды:

- 1) если преобладают окрашенные гумусовые соединения – это отношение больше 40 %;
- 2) если органическое вещество состоит главным образом из свежобразованных соединений – отношение меньше 40 %.

Определение перманганатной окисляемости основано на окислении органических веществ раствором  $KMnO_4$  в кислой среде при кипячении.





Метод позволяет определить количество органических веществ на окисление которых расходуется до 10,00 мг/л кислорода. Им можно анализировать воды, содержащие не более 300,00 мг/л хлорид-ионов.

Определению мешают  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $Fe^{2+}$  и другие неорганические восстановители. Обычно их присутствует мало. Их учитывают предварительным титрованием исследуемой воды раствором  $KMnO_4$  в кислой среде на холоде. Если содержание перечисленных минеральных ингредиентов меньше 0,10 мг/л – их присутствием пренебрегают.

#### *Приготовление рабочих растворов*

**Основной стандартный раствор  $KMnO_4$  ( $\approx 0,10$  н)** – 3,2 г ч.д.а.  $KMnO_4$  растворяют в 1 литре дистиллированной воды, помещают в темную склянку на 15-20 дней. Затем раствор сливают с осадка.

**Рабочий стандартный раствор  $KMnO_4$  ( $\approx 0,01$  н)** готовят разбавлением основного стандартного раствора  $KMnO_4$  в 10 раз. Его точную концентрацию устанавливают через несколько дней либо титрованием раствором  $Na_2S_2O_3$  после добавления  $KI$ , либо титрованием раствора  $H_2C_2O_4$  обычным способом.

**Рабочий стандартный раствор  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (0,01 н)** – 2,5000 г х.ч.  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в кипяченой дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра, прибавляют 1,00-2,00 мл ксилола или хлороформа и используют через 10 дней, периодически проверяя его нормальность по  $K_2Cr_2O_7$ .

**Рабочий стандартный раствор  $K_2Cr_2O_7$  (0,01 н)** – 0,4904 г перекристаллизованного  $K_2Cr_2O_7$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра.

**Раствор крахмала (индикатор)** – 0,5 %-ный.

**Раствор  $HCl$**  – 2:1 (х.ч.)

**Раствор  $H_2SO_4$**  – 1:3 (х.ч.).

**Определение молярной концентрации эквивалента  
рабочего раствора  $KMnO_4$**

В коническую колбу на 250,00 мл помещают 100,00 мл дистиллированной воды, 10,00 мл  $\approx 0,01$  н раствора  $KMnO_4$ , 5,00 мл  $H_2SO_4$  (1:3), добавляют 0,5000 г  $KI$  и титруют 0,01 н раствором  $Na_2S_2O_3$  до слабо-желтой окраски, затем прибавляют 1,00 мл раствора крахмала и титруют  $Na_2S_2O_3$  до исчезновения синей окраски. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора  $KMnO_4$ .

**Определение молярной концентрации эквивалента  
раствора  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**

В коническую колбу на 250,00 мл помещают 50,00 мл дистиллированной воды, 15,00 мл 0,01 н раствора  $K_2Cr_2O_7$ , 10,00 мл  $HCl$  (2:1), добавляют 0,5000 г сухого  $KI$ , титруют сразу же после растворения  $KI$  раствором  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , перемешивая, до слабо-желтой окраски. Затем добавляют 100,00 мл дистиллированной воды, 1,00 мл раствора крахмала и титруют раствором  $Na_2S_2O_3$  до исчезновения синей окраски. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

**Предварительное определение количества  
неорганических восстановителей**

В коническую колбу на 250,00 мл наливают 100,00 мл исследуемой воды, 10,00 мл 0,01 н раствора  $KMnO_4$ , 5,00 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:3), добавляют 0,5000 г сухого  $KI$  и титруют 0,01 н раствором  $Na_2S_2O_3$  по появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1,00 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. По результатам титрования рассчитывают содержание восстановителей в мг/л.

### Выполнение определения

К 100,00 мл исследуемой воды добавляют 5,00 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:3), 2-3 стеклянных капилляра (для равномерного кипения) и нагревают. В момент закипания раствора в пробу прибавляют 10,00 мл 0,01 н раствора  $KMnO_4$ , закрывают колбу пробкой, присоединяют обратный холодильник и кипятят точно 10 минут. Если во время кипячения розовая окраска исчезает, определение повторяют вновь, разбавив исследуемую воду дистиллированной. По окончании кипячения пробу охлаждают, добавляют 0,5000 г сухого  $KI$  и выделившийся йод титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. Затем прибавляют 1,00 мл раствора крахмала и титруют тиосульфатом до исчезновения синей окраски.

Аналогично проводят контрольный опыт, в котором вместо анализируемой воды берут 100,00 мл бидистиллята.

По результатам титрования рассчитывают перманганатную окисляемость, выраженную в миллиграммах кислорода на 1 л воды.

### Расчет

$$C_x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V} \quad (\text{мг } O_2/\text{л})$$

где  $C_x$  – перманганатная окисляемость (мг  $O_2/\text{л}$ );  $V_1$  – объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование в контрольном опыте (мл);  $V_2$  – объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование пробы (мл);  $C_n$  – молярная концентрация эквивалента раствора  $Na_2S_2O_3$  (моль/л);  $V$  – объем анализируемой воды (мл); 8 – эквивалент кислорода.

Если в пробе присутствовали в значительных количествах неорганические восстановители, то расчет проводят по формуле:

$$C_x = \frac{(2V_1 - V_2 - V_3) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V} \quad (\text{мг } O_2/\text{л})$$

где  $V_3$  – объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование пробы без нагревания (см. выше – «Предварительное определение количества неорганических восстановителей») (мл).

### ***Работа № 13. Определение биохимического потребления кислорода***

При хранении воды в склянке с притертой пробкой в темноте содержание растворенного в ней кислорода убывает. Он затрачивается на окисление имеющегося в воде органического вещества, а также на окисление восстановленных неорганических веществ, если они присутствуют. Наблюдающаяся в аэробных условиях убыль растворенного кислорода за определенный промежуток времени называется биохимическим потреблением кислорода (БПК), которая выражается в миллиграммах кислорода на литр ( $\text{мг } O_2/\text{л}$ ). Обычно инкубация проводится в течение 5 суток, в темноте, при температуре  $20^\circ\text{C}$  и обозначается через БПК<sub>5</sub>. Это определение дает относительное представление о содержании в воде легкоокисляющегося органического вещества. Чем выше его концентрация, тем больше потребление кислорода. Однако повышенное потребление кислорода может иметь место и при высоком содержании гуминовых соединений. Поэтому для правильной оценки полученных результатов определения БПК<sub>5</sub> их необходимо сопоставлять с величиной перманганатной окисляемости в  $\text{мг } O_2/\text{л}$ . Если отношение БПК<sub>5</sub> к кислороду окисляемости меньше 0,5, то в воде преобладает стойкое органическое вещество.

В поверхностных водах обычно БПК<sub>5</sub> составляет от 0,50 до 4,00  $\text{мг } O_2/\text{л}$ . Использование величины БПК очень важно при

контроле за работой очистных сооружений. По величине БПК можно судить о степени загрязнения воды.

Степень загрязнения	БПК <sub>5</sub> (мг О <sub>2</sub> /л)
Очень чистые	0,50-1,00
Чистые	1,10-1,90
Умеренно загрязненные	2,00-2,90
Загрязненные	3,00-3,90
Грязные	4,00-10,00
Очень грязные	> 10,00

### ***Скляночный метод определения БПК<sub>5</sub>***

Определение БПК<sub>5</sub> проводят по разности между содержанием кислорода до и после инкубации анализируемой воды в темноте в течение 5 суток при 20°С без доступа воздуха.

Метод применяют до значения БПК<sub>5</sub> не выше 6,00 мг О<sub>2</sub>/л.

Исследуемую воду набирают в склянку 1,50 л так, чтобы не оставлять в ней воздуха и сразу же обрабатывают или обкладывают льдом.

В пробе определяют рН и если он отличается от значения 6,0-8,0, то нейтрализуют раствор 1,00 н *HCl* или 1,00 н *NaOH*.

Анализируемую воду переливают в колбу, доводят до 20°С (нагревая пробу или охлаждая ее), взбалтывают в течение 1 минуты для насыщения воды воздухом или для удаления избытка воздуха. Дав выйти пузырькам воздуха с помощью сифона, наполняют три склянки с притертыми пробками водой наполовину, ополаскивают и потом наполняют до краев. В одной из склянок определяют растворенный кислород, две другие ставят в кювету термостата (в темноту), горлом вниз на 5 суток, затем в них определяют оставшийся растворенный кислород и вычисляют среднюю величину. Разность между начальным и конечным

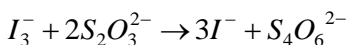
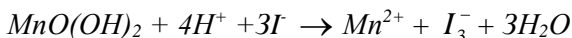
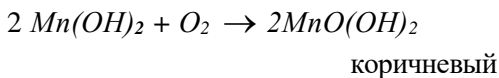
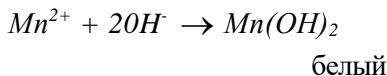
определениями, пересчитанная на 1 литр, дает величину кислорода, пошедшего на окисление органических веществ в воде в течение 5 суток.

Для загрязненных вод растворенного кислорода не хватает на окисление, поэтому в таких случаях воду предварительно разбавляют специально заготовленной водой, так, чтобы за 5 суток убыль кислорода была не менее 2,00 мг/л, а остаток его по истечении 5 суток был не ниже 2,00 мг/л. Обычно для разбавления используют воду с БПК<sub>5</sub> не более 0.30 мг/л. Если БПК исследуемой воды совершенно не известна, то делают несколько разбавлений: 1:1; 1:2; 1:3; 1:4.

### Определение растворенного кислорода

#### *Сущность метода*

Метод основан на взаимодействии в щелочной среде  $Mn(OH)_2$  с растворенным в воде кислородом с образованием нерастворимого соединения  $Mn^{4+}$  коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка  $KI$  выделяется  $I_2$ , количество которого эквивалентно содержащемуся растворенному в воде кислороду. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия.



Метод применяют при содержании растворенного кислорода в воде выше 0,05 мг/л.

*Определению мешают:*

а) *взвешенные и окрашенные вещества* – их удаляют, добавляя 10,00 мл 10 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов и 2,00 мл концентрированного  $NH_4OH$ . Раствор отстаивают и сливают с помощью сифона в кислородную склянку.

Если вещества плохо осаждаются, то проводят осветление раствора. Для этого добавляют 10,00 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II) (32,0000 г сульфаминовой кислоты растворяют в 450,00 мл дистиллированной воды; 54,0000 г хлорида ртути (II) растворяют при нагревании в 450,00 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят дистиллированной водой до 1 литра);

б)  $NO_2^-$  – при содержании  $NO_2^- > 0,05$  мг/л перед растворением осадка гидроокисей в кислоте добавляют несколько капель 5 %-ного водного раствора азиды натрия или 40 %-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины;

в) *железо* – при содержании железа более 1,00 мг/л в пробу перед растворением осадка гидроокисей добавляют 1,00 мл 40 %-ного раствор KF. После подкисления пробы быстрым титрованием устанавливают точное содержание выделенного йода;

г) *восстановители* – в присутствии восстановителей сначала в кислородную склянку добавляют 0,50 мл  $H_2SO_4$  (1:4), затем 0,50 мл смешанного раствора гипохлорита натрия и сульфата натрия (200,00 мл 25 %-ного раствора  $Na_2SO_4$  смешивают с 30,00 мл 3 %-ного раствора  $NaClO$  и помещают в темную склянку).

Склянку закрывают пробкой, взбалтывают раствор и оставляют в темном месте на 30 минут. Для устранения избытка  $NaClO$  добавляют 1,00 мл раствора  $KCNS$  (2,0000 г  $KCNS$  растворяют в 200,00 мл 25 %-ного раствора  $Na_2SO_4$ ) и пробу взбалтывают. Через 10 минут определяют растворенный кислород.

### *Приготовление рабочих растворов*

**Раствор  $MnCl_2$**  – 210,0000 г  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  растворяют в 200,00 мл дистиллированной воды, фильтруют и доводят объем раствора до 500,00 мл дистиллированной водой. Можно использовать  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  (240,0000 г), и  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  (200,0000 г).

**Щелочной раствор KI** – 15,0000 г х.ч. KI (или 13,6000 г NaI) растворяют в 20,00 мл дистиллированной воды и 50,0000 г NaOH (или 70,0000 г KOH) растворяют в 50,00 мл дистиллированной воды, оба раствора смешивают и доводят объем до 100,00 мл дистиллированной водой.

**Раствор HCl (2:1)** – 340,00 мл концентрированной HCl смешивают со 170,00 мл дистиллированной воды. Можно использовать  $H_2SO_4$  (1:4).

**Раствор  $Na_2S_2O_3$  (0,02 н)** – 5,0000 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра, затем прибавляют 10,00 мл амилового или изобутилового спирта или 1,00-2,00 мл хлороформа. Используют через 10 дней, проверяя его нормальность по  $K_2Cr_2O_7$ .

**Раствор  $K_2Cr_2O_7$**  – 0,02 н.

**Раствор крахмала** – 0,5 %-ный.

### *Выполнение определения*

Склянку заполняют водой до краев (100,00 мл должно вылиться). Затем в склянку с пробой воды добавляют 1,00 мл раствора  $MnCl_2$ , 1,00 мл щелочного раствора KI, перемешивают. Осадку дают отстояться не меньше 10 минут, добавляют 5,00 мл раствора HCl, закрывают, перемешивают.

Отбирают из склянки 50,00 мл раствора в коническую колбу на 250,00 мл и титруют 0,02 н раствором  $Na_2S_2O_3$  до светло-желтой окраски. Затем добавляют 1,00 мл крахмала и титруют дальше раствором  $Na_2S_2O_3$  до исчезновения синей окраски.



По результатам титрования рассчитывают содержание растворенного кислорода в воде в мг/л и затем – значение БПК<sub>5</sub>.

### Расчет

$$O = \frac{8 \cdot C_n \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot V}{50(V - 2)} = \frac{160 \cdot C_n \cdot V_1 \cdot V}{V - 2} \quad (\text{мг } O_2/\text{л})$$

где  $O$  – содержание растворенного кислорода в воде мг  $O_2/\text{л}$ ;  $C_n$  – молярная концентрация эквивалента раствора  $Na_2S_2O_3$  (моль/л);  $V_1$  – объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование (мл);  $V$  – объем склянки, в которую отбиралась проба (мл);  $2 \cdot 50$  – объем пробы, вылившийся при фиксации растворенного кислорода; 8 – эквивалент кислорода.

$$БПК_5 = \frac{\left[ (O_1 - O_2) - O_3 \cdot \left( \frac{1000 - p}{1000} \right) \right] \cdot 1000}{1000} \quad (\text{мг } O_2/\text{л})$$

где  $O_1$  – содержание растворенного кислорода в пробе в день определения БПК (мг/л);  $O_2$  – содержание растворенного кислорода в пробе спустя 5 суток (мг/л);  $O_3$  – БПК<sub>5</sub> разбавляющей воды (мг/л);  $p$  – разведение, т.е. количество миллилитров исследуемой воды в литре смеси исследуемой и разбавляющей воды.

Можно посчитать и степень насыщения воды кислородом, выраженную в процентах:

$$O_2 \% = \frac{O \cdot 100}{O_o}$$

где  $O_o$  – нормальная концентрация кислорода, определенная для температуры при отборе пробы, атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. и поправкой на минерализацию воды, взятой из таблицы.

### 3. ТВОРЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

#### 3.1. Титриметрия

##### Кислотно-основное титрование

###### Задание 1

Определение содержания ионов  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$  при их совместном присутствии.

Предложить два варианта определения содержания ионов:

- прямое титрование одной пробы с использованием двух кислот-но-основных индикаторов (фенолфталеин и метилоранж);
- прямое и обратное титрование двух проб с использованием индикатора фенолфталеин и реакции осаждения карбонатов хлоридом бария.

###### Задание 2

Определение временной (бикарбонатной) жесткости воды.

Зная, что жесткость воды выражается в миллимоль-экв/л и варьируется в достаточно широком интервале значений, предложить необходимый объем пробы воды и индикатор.

###### Задание 3

Определение аммонийного азота в сточных водах.

Традиционно содержание в воде ионов  $NH_4^+$  при их низком содержании проводится спектрофотометрическим методом с использованием реактива Несслера. Однако, при высокой загрязненности проб воды возможно использование титриметрии.

Предложить вариант использования для решения данной задачи обратного титрования с отгонкой аммиака.

###### Задание 4

Предложить вариант определения содержания свободной щелочи в растворе, содержащем ацетата натрия.

Рассмотреть вариант титрования с использованием двух индикаторов в неводной среде.

#### *Задание 5*

Титрование кислот и оснований в неводных средах.

Указать неводные среды, которые чаще всего используются для титрования кислот и оснований.

### **Окислительно-восстановительное титрование**

#### *Задание 1*

Привести примеры частных случаев выражения окислительно-восстановительных потенциалов ОВ-систем.

В ряде случаев в процессе окисления-восстановления может участвовать растворитель (вода), образовываться осадок, прочный комплекс или газообразное вещество. Как это учесть при написании уравнения Нернста?

#### *Задание 2*

Определение содержания ионов железа (2+) в присутствии хлорид-ионов.

Использование перманганатометрии приводит в этом случае к получению завышенных результатов. Однако, такая задача часто встречается при контроле состава сточных вод предприятий, на которых проводится анализ металлов, сплавов, руд.

Описать сущность метода Циммермана-Рейнгардта с использованием «защитной смеси».

#### *Задание 3*

Перманганатометрическое определение в воде соединений железа (3+) в сточных водах.

Обычно для определения содержания в воде ионов железа (3+) используется спектрофотометрический метод с различными реаген-

тами. Однако, для анализа загрязненных вод можно использовать и титриметрию.

Предложить вариант титрования и возможные титранты – восстановители.

#### *Задание 4*

Провести сравнение метода хроматометрии и перманганатометрии при определении суммарного содержания восстановителей в воде.

#### *Задание 5*

Привести примеры использования титрантов-окислителей и титрантов-восстановителей в контроле состава воды различного происхождения.

#### *Задание 6*

Определение окисляемости воды по Кубелю.

ХПК – это масса кислорода (мг), необходимая для окисления веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды (мг О/л). Если содержание хлорид-ионов в воде меньше 10 мг/л, ХПК определяют по методу Кубеля.

Указать титрант и условия, в которых проводится такое определение.

#### *Задание 7*

Перманганатометрическое определение глицерина.

Предложить методику определения содержания глицерина в пробе, учитывая особенности протекания реакции окисления глицерина.

### **Осадительное титрование**

#### *Задание 1*

Провести сравнение метода Мора и метода Фаянса.

Провести сравнение двух вариантов фиксирования конечной точки титрования при определении содержания неорганических ионов в воде с использованием метода Мора и метода Фаянса.

### *Задание 2*

Провести сравнение методов Мора и Фольгарда.

Привести примеры использования каждого из методов в контроле состава воды и условия, необходимые для получения корректных результатов.

### *Задание 3*

Провести сравнение для использования в контроле качества воды аргентометрии и меркуриметрии.

Указать ионы, мешающие определению ионов хлора в каждом случае, а также правила работы с соединениями ртути в лаборатории.

## **Комплексометрическое титрование**

### *Задание 1*

Типы реакций. Используемых в комплексометрии.

Привести реакции:

- непосредственного взаимодействия ионов с комплексоном;
- реакции с участием избытка комплексона.

### *Задание 2*

Раздельное определение содержания ионов кальция и магния в воде.

Предложить вариант определения содержания ионов магния и кальция из разных аликвот.

Указать индикаторы, которые при этом используются.

### *Задание 3*

Определение содержания алюминия в воде.

Поскольку соли алюминия используются при проведении работ в организациях, обеспечивающих снабжение населения РФ питьевой водой, необходим контроль за его содержанием в воде на всех стадиях технологического процесса водоподготовки.

Привести пример использования обратного титрования ионов алюминия с использованием трилона Б. Указать стандартные рас-

творы, использующиеся для определения избытка трилона Б и индикаторы.

#### *Задание 4*

Раздельное определение ионов кальция и алюминия.

Предложить вариант комплексонометрического определения содержания ионов кальция и алюминия при их совместном присутствии из разных аликвот с использованием прямого и обратного титрования. Указать условия определения и индикацию конечной точки титрования.

#### *Задание 5*

Раздельное определение ионов алюминия и железа.

Предложить вариант комплексонометрического определения содержания ионов алюминия и железа при их совместном присутствии из одной аликвоты. Указать условия титрования и индикатор.

### ***3.2. Спектрофотометрия***

В настоящее время многие аналитики склонны относить спектрофотометрический метод к группе химических методов анализа. Действительно, в этом случае принципиальным является химическая реакция взаимодействия аналита с реагентом. Чаще всего протекает реакция комплексообразования с лигандом неорганической или органической природы. Реагентов, образующих комплексы с определяемым ионом, может быть много. Не все из них активно используются в практике работы аналитиков.

#### *Задание 1*

Предложить органические реагенты, использующиеся для определения ионов кальция.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 2*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов алюминия.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 3*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов ванадия (V).

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 4*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов магния.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 5*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов кобальта.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 6*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов никеля.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 7*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов цинка.

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 8*

Предложить органические реагенты, используемые для определения ионов марганца (II).

Предложить формулу образующегося комплексного соединения.

### *Задание 9*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения магния.

### *Задание 10*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения кобальта.

### *Задание 11*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения цинка.

### *Задание 12*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения титана.

### *Задание 13*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения меди.

### *Задание 14*

Сравнить селективность органических реагентов (два реагента), используемых для определения кадмия.

### *Задание 15*

Привести примеры групповых органических реагентов (два реагента). Указать условия их использования.

### *Задание 16*

Предложить вариант спектрометрического определения железа в присутствии никеля.

Эти ионы часто присутствуют вместе в сточных водах предприятий. Следует подобрать реакцию комплексообразования, продукты которой имеют различную окраску и предложить аналитическую процедуру определения каждого из ионов при совместном присутствии в пробе.



### *Задание 17*

Предложить вариант определения подвижного фосфора в почве. Большое количество загрязнителей попадает в воду, в том числе и из почвы. Например, фосфат-ионы. Определение содержания фосфат-ионов в воде и почвенных вытяжках проводится с использованием одной и той же реакции комплексообразования. Для извлечения подвижного фосфора из почвы следует использовать раствор соляной кислоты. Эта кислота растворяет все фосфаты кальция и большую часть фосфатов железа и алюминия. Фосфор переходит в раствор в виде фосфорной кислоты.

Дополнительная информация: традиционно используемое для определения фосфат-ионов комплексное соединение имеет желтую окраску.

### *Задание 18*

Предложить вариант предварительного разделения ионов железа и меди при их фотометрическом определении с использованием ионного обмена.

Необходимо предложить реакции, переводящие ионы меди и железа в комплексные ионы. Лучше, если эти ионы будут иметь разный заряд.

### *Задание 19*

Экстракционно-фотометрическое определение содержания ионов молибдена.

Предложить экстрагент, условия протекания реакции образования окрашенного продукта. Указать ионы, которые в таких условиях не оказывают мешающего действия.

### *Задание 20*

Предложить вариант фотометрического определения дихромат- и перманганат-ионов при их совместном присутствии.

Поскольку оба эти иона имеют собственную окраску, возможно их фотометрическое определение при совместном присутствии. Используя справочные данные значений молярных коэффициентов поглощения, оценить концентрации, при которых такое определение возможно.

#### *Задание 21*

Предложить вариант фотометрического определения ионов  $\text{Cr(III)}$  и  $\text{Cr(VI)}$  при их совместном присутствии в растворе.

Наличие гальванического производства на предприятии приводит к появлению в сточных водах ионов хрома различной степени окисления. Предложить вариант их совместного определения с использованием одного реагента.

#### *Задание 22*

Предложить вариант использования фотометрического титрования для определения содержания в пробе железа и меди при их совместном присутствии.

Как и в титриметрии, в спектрометрии можно строить кривые титрования в координатах «оптическая плотность – объем титранта» и после их обработки определять концентрацию аналита. Предложить реагент, пригодный для совместного определения железа и меди, показать вид кривой титрования для такой смеси.

#### *Задание 23*

Предложить вариант использования фотометрического титрования для определения содержания в пробе кальция и магния при их совместном присутствии.

Как и в титриметрии, в спектрометрии можно строить кривые титрования в координатах «оптическая плотность – объем титранта» и после их обработки определять концентрацию аналита. Предложить реагент, пригодный для совместного определения кальция и магния, показать вид кривой титрования.

#### *Задание 24*

Указать ионы, могущие попадать в сточные воды производства фосфорных удобрений.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

#### *Задание 25*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства серной кислоты.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

#### *Задание 26*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства калийных удобрений.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

#### *Задание 27*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства цемента.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

#### *Задание 28*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства соды.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

#### *Задание 29*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды электрохимического производства.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

### *Задание 30*

Указать анионы, могущие попасть в сточные воды производства калийных удобрений.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

### *Задание 31*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства после использования электролитов меднения и цинкования.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

### *Задание 32*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства после использования сернокислых электролитов никелирования.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

### *Задание 33*

Указать ионы, могущие попасть в сточные воды производства после использования электролитов блестящего никелирования.

Привести примеры использования комплексонометрии и спектрофотометрии в анализе сточных вод такого предприятия.

### *Задание 34*

Сравнить требования к реакции комплексообразования, использующейся при определении содержания одного и того же аналита в питьевой и сточной воде.

### *Задание 35*

Привести примеры трех органических реагентов, образующих с ионом меди (II) комплексные соединения различной окраски. Указать условия образования комплексов.

*Задание 36*

Привести примеры трех органических реагентов, образующих с ионом никеля (II) комплексные соединения различной окраски. Указать условия образования комплексов.

*Задание 37*

Привести примеры трех органических реагентов, образующих с ионом железа (III) комплексные соединения различной окраски. Указать условия образования комплексов.

*Задание 38*

Привести примеры трех органических реагентов, образующих с ионом кобальта (II) комплексные соединения различной окраски. Указать условия образования комплексов.

*Задание 39*

Привести примеры использования осадительного титрования для определения двух ионов при их совместном присутствии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. Главное управление гидрометеорологической службы при Совете Министров СССР.
2. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. ГОСТ 23268.0-78 – ГОСТ 23268.18-78.
3. Вода питьевая. ГОСТ 4011-72.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
6. ВОДА. Методы определения содержания алюминия. ГОСТ 18165-2014.

*Учебное издание*

*Лобачев Анатолий Леонидович,  
Степанова Раиса Федоровна,  
Лобачева Ирина Викторовна*

**ТИТРИМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ  
В АНАЛИЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ  
В ВОДЕ**

*Практикум*

Редакционно-издательская обработка  
издательства Самарского университета

Подписано в печать 27.11.2023. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печ. л. 4,0.  
Тираж 27 экз. Заказ № . Арт. – 3(Р2ПР)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.