

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)**

М. В. Минина

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

**Методические указания к лабораторному практикуму для студентов
специальности 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере»**

2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)**

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой РЭТЭМ

_____ В. И. Туев

«__» _____ 2012 г.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Методические указания к лабораторному практикуму для студентов
специальности 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере»

Разработчик:

ассистент каф. РЭТЭМ

_____ М. В. Минина

«__» _____ 2012 г.

2012

Минина М.В.

Химические методы экологического контроля: методические указания к лабораторному практикуму / М. В. Минина. – Томск: ТУСУР, 2012. – 48 с.

Содержит описания семи лабораторных работ по основным разделам курса «Химические методы экологического контроля», правила работы и требования по технике безопасности, требования к оформлению отчетов. В описании работ содержатся необходимые теоретические аспекты и методика выполнения, контрольные вопросы. Ко всему циклу лабораторных работ прилагается общий список рекомендуемой литературы.

Указания предназначены для студентов, обучающихся по специальности 280101 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере»; а также преподавателям, студентам и аспирантам технических вузов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ	7
Правила техники безопасности.....	7
Оказание первой помощи.....	8
2. ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТ	9
3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	10
3.1 КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	10
1. Введение.....	10
2. Теоретическая часть.....	10
Лабораторная работа № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБЕ ВОДЫ	14
Принадлежности к лабораторной работе.....	14
Порядок выполнения работы.....	14
Контрольные вопросы.....	16
3.2 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	17
1. Введение.....	17
2. Теоретические сведения.....	17
Лабораторная работа № 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ (ГОСТ 3351-74)	19
Принадлежности к лабораторной работе.....	19
Порядок выполнения работы.....	20
Контрольные вопросы.....	21
3.3 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	22
1. Введение.....	22
2. Теоретическая часть.....	22
Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ	25
Принадлежности к лабораторной работе.....	25
Порядок выполнение работы.....	26
Контрольные вопросы.....	27
Лабораторная работа № 4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА	28
Принадлежности к лабораторной работе.....	28
Порядок выполнение работы.....	28
Контрольные вопросы.....	29
3.4 ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ	30
1. Введение.....	30
2. Теоретическая часть.....	30
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ	34
Принадлежности к лабораторной работе.....	34
Порядок выполнение работы.....	34
Контрольные вопросы.....	35

3.5 ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД	36
1. Введение.....	36
2. Теоретическая часть.....	36
Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ	40
Принадлежности к лабораторной работе.....	40
Порядок выполнения работы.....	40
Контрольные вопросы.....	41
3.6 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	42
1. Введение.....	42
2. Теоретическая часть.....	42
Лабораторная работа № 7. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ В ПОЧВЕ	44
Принадлежности к лабораторной работе.....	44
Порядок выполнения работы.....	44
Контрольные вопросы.....	46
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	47
Приложение А. Пример оформления титульного листа.....	48

ВВЕДЕНИЕ

С развитием промышленности, интенсификацией сельского хозяйства остро встала проблема взаимодействия человека с окружающей средой. В воду, атмосферный воздух, почву стали поступать химические вещества, резко изменяющие их состав. Появилась необходимость охраны природной среды от загрязнения, для чего требуется информация о ее состоянии [2].

Такую информацию можно получить, проведя анализ нужных объектов окружающей среды. Анализ окружающей среды включает различные лабораторные исследования, основанные на различных методах, в том числе и на химических методах.

Основные задачи дисциплины «Химические методы экологического контроля» состоят в формировании у студентов понимания принципиальных основ, практических возможностей и ограничений химических методов исследования для изучения объектов окружающей среды, знакомство с методиками проведения эксперимента, привития навыков интерпретации и грамотной оценки экспериментальных данных.

Изучение данной дисциплины дает возможность изучить различные химические методы экологического контроля. В настоящих методических указаниях рассматриваются методики выполнения лабораторных работ по колориметрическим, фотометрическим, титриметрическим и гравиметрическим методам. Студенты изучают также требования по технике безопасности.

Перед выполнением каждой лабораторной работы студенту необходимо усвоить основные положения теоретических основ химического метода, приведенного в методических указаниях и в рекомендуемой литературе, а также закрепить материал, отвечая на контрольные вопросы.

Пособие ставит своей целью быть максимально полезным и доступным для студентов ТУСУРа. Оно содержит 7 лабораторных работ по дисциплине «Химические методы экологического контроля». К каждой лабораторной работе дано теоретическое введение, в котором кратко обоснованы основные понятия и закономерности, связанные с работой.

При выполнении лабораторных работ студент должен продемонстрировать:

- владение соответствующим понятийным и терминологическим аппаратом;
- ознакомление с учебно-методической и дополнительной литературой по заданной теме;
- умение найти методы решения поставленной задачи из материала, представленного преподавателем или найденного самостоятельно.

Выполнение этих лабораторных работ позволит закрепить объем знаний по химическим методам анализа, полученных студентами при прослушивании и проработке лекций и самостоятельной работе с

рекомендованной литературой. Кроме этого, выполнение лабораторных работ дает возможность студентам ознакомиться с аппаратурным оформлением некоторых методов анализа, возможностями этой аппаратуры для решения экоаналитических задач.

К лабораторной работе допускаются только те студенты, которые прошли индивидуальное собеседование с преподавателем и получившие допуск.

1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Для успешного выполнения лабораторных работ каждый работающий в лаборатории обязан содержать свое место в чистоте и порядке; работать в лаборатории можно только в халатах. В лаборатории запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, громко разговаривать. Звуковые сигналы сотовых телефонов во время занятий должны быть отключены. Приступая к работе, необходимо ознакомиться с устройством приборов и аппаратов, их принципом действия, используя для этого методическое пособие, учебник и конспект лекций, знать свойства применяемых веществ и методы безопасной работы с ними. Можно пользоваться только реактивами, имеющими этикетки и стоящими на полке рабочего стола. Если реактива нет, необходимо обратиться к лаборанту. Излишек взятого реактива не возвращать в посуду, из которой он был взят, а перенести в специальную емкость. По окончании работы следует убрать свое рабочее место, выключить приборы, которые Вы использовали, сдать рабочее место лаборанту.

Правила техники безопасности

1. Запрещается пробовать на вкус химические вещества.
2. Щелочи, кислоты и другие ядовитые вещества необходимо набирать в пипетку только при помощи резиновой груши или шприца во избежание химических ожогов полости рта или отравления.
3. При взвешивании сыпучих веществ применять тарированные часовые стекла; химические вещества нельзя оставлять на весах.
4. При взбалтывании растворов в колбах или пробирках необходимо закрывать их пробкой.
5. При нагревании жидкостей пробирку следует держать отверстием в сторону от себя и соседей по работе.
6. Во избежание ожогов от брызг и выбросов не наклоняться над сосудом, в котором кипит или налита какая-либо жидкость.
7. При переносе сосудов с горячими жидкостями держать их обеими руками: одной поддерживать дно, другой - верхнюю часть; руки от ожога предохранять полотенцем, которым обертывают сосуд.
8. При работе с горячими и легковоспламеняющимися веществами

нельзя нагревать их на открытом огне или сетке.

9. При определении запаха вещества не следует делать глубокого вдоха, а лишь движением руки направлять к себе воздух.

10. Концентрированную серную кислоту следует приливать в воду тонкой струёй при непрерывном перемешивании.

11. Химические стаканы, колбы из обычного стекла нельзя нагревать на голом огне без асбестовой сетки. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины или отбитые края.

12. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, нужно освободить от остатков и тщательно мыть. Прежде чем слить в раковину, едкие вещества надо нейтрализовать.

13. При мытье химической посуды запрещается работать с хромовой смесью без резиновых перчаток и защитных очков, а также прорезиненного фартука.

14. Нельзя оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы, газовые горелки.

15. При обнаружении дефектов в приборах немедленно сообщать преподавателю, учащимся запрещается устранять неисправности.

16. Во избежание отравлений категорически запрещается принимать пищу в химических лабораториях.

17. Органические вещества, использованные в работе, нельзя выливать в канализацию. Их сливают в специальную емкость, имеющуюся в лаборатории.

18. Категорически запрещается выносить реактивы за пределы лаборатории.

19. В присутствии преподавателя включить приборы, входящие в установку, в соответствии с инструкциями к приборам и описанием лабораторной работы. Если приборы не работают, сообщить об этом преподавателю или зав. лабораторией.

20. При нарушении нормальной работы прибора (например, сильное зашкаливание стрелки прибора, характерный запах горелого и т.п.) немедленно отключить прибор и сообщить об этом преподавателю или зав. лабораторией.

21. По окончании работы по указанию преподавателя выключить приборы в соответствии с инструкцией и привести в порядок рабочее место.

Оказание первой помощи

1. При термических ожогах осторожно обнажить обожженный участок и закрыть сухой асептической повязкой. Обожженный участок нельзя как-либо очищать и мочить водой, этиловым спиртом, H_2O_2 или

смазывать мазью.

2. При химических ожогах промыть обожженное место большим количеством проточной воды (10 – 15 мин), в случае кислых реагентов – раствором бикарбоната натрия (2 %-ным), а в случае щелочных – разбавленным раствором борной или уксусной кислот.

3. При порезах стеклом: а) промыть рану можно только в случае попадания в нее едких или ядовитых веществ, в остальных случаях, даже, если в рану попал песок, ржавчина и т. п., промывать ее водой нельзя; б) нельзя смазывать рану мазями; перед наложением повязки смазать настойкой йода участок вокруг раны; в) удалять из раны мелкие осколки стекла может только врач.

4. При отравлении химическими веществами немедленно вызвать врача и одновременно приступить к оказанию первой помощи – если яд попал внутрь – вызвать рвоту, дать противоядие.

В лаборатории должен быть список веществ, вызывающих отравления, и применяемые противоядия.

В лаборатории должна быть аптечка с набором медикаментов.

2. ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТ

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен наблюдать за ходом эксперимента, отмечая все его особенности: изменение цвета, тепловые эффекты, выделение газа и т.д. Результаты наблюдений записывают в лабораторный журнал, придерживаясь определенной последовательности:

- название лабораторной работы, дата выполнения;
- цель работы;
- краткая теория вопроса;
- результаты эксперимента;
- выводы по результатам работы.

Записи в лабораторном журнале производят чернилами.

Отчет оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ ОС ТУСУР 6.1-97*. Пример оформления титульного листа приводится в приложении А.

Для оформления Отчета также необходимо ознакомиться со следующими стандартами:

ГОСТ 7.12-93 ССИБИД. Сокращение русских слов и словосочетаний в библиографическом описании произведений печати.

ГОСТ 7.32-91 ССИБИД. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 2.105-95 ЕСКД. Общие требования к текстовым документам.

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

3.1 КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Введение

Колориметрический метод – это метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартный растворы. Колориметрические измерения отличаются простотой и быстротой проведения. Точность их во многих случаях не уступает точности других, более сложных методов химического анализа [12].

2. Теоретическая часть

Колориметрический метод – это метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартный растворы. Под колориметрией подразумеваются все методы определения концентрации вещества в растворе по поглощению света [12].

Сущность метода заключается в следующем. Определяемый компонент при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего каким-либо инструментальным или визуальным способом измеряют интенсивность окраски полученного раствора. Таким образом, в колориметрии играют существенную роль, во-первых, правильно выбранные условия протекания химической реакции по переводу определяемого компонента в окрашенный раствор, и во-вторых, знание оптических свойств окрашенных растворов, что позволяет правильно выбрать способ измерения интенсивности окраски. Основным законом колориметрии является закон Бугера-Ламберта. Математическое описание закона:

$$D = \lg I_0/I,$$

где D – оптическая плотность раствора;

I_0 – интенсивность входящего монохроматического светового потока (монохроматический свет – свет с определенной длиной волны);

I – интенсивность выходящего светового потока.

Бер установил, что при прохождении света через газы и растворы степень поглощения зависит от числа частиц в единице объема, встречающихся на пути светового потока, т. е. поглощение зависит от концентрации вещества:

$$D = \lg I_0/I = ebC,$$

где e – коэффициент поглощения, $e = \text{const}$ для растворов данного вещества при прохождении света с определенной длиной волны; b – толщина слоя; C – концентрация вещества, т. е. оптическая плотность есть функция концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя, причем функциональная зависимость – прямо пропорциональная [9].

Мы видим, что $eb = \text{const}$, то $D = \text{const} \cdot C$, т. е. это уравнение прямой $y = kx$, проходящей через начало координат.

Основной закон колориметрии: оптическая плотность растворов при прочих равных условиях пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.

Окраска раствора обусловлена неравномерным поглощением им отдельных участков спектра видимого цвета. Для цветовой характеристики окрашенных растворов веществ пользуются кривыми светопоглощения (спектрами поглощения). Для получения спектра поглощения производят серию измерений оптических плотностей окрашенного раствора при различных длинах волн проходящего света, т. е. пользуются для освещения каждый раз другим участком спектра, а затем строят график зависимости оптической плотности D от λ падающего света. Максимумы спектров поглощения многих окрашенных соединений лежат обычно в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} \approx 500$ нм), а иногда в УФ-области ($\lambda_{\text{max}} \approx 300-400$ нм).

Кривые спектра поглощения позволяют выбрать оптимальную длину волны для аналитических измерений. Максимуму спектра поглощения соответствует максимальное значение молярного коэффициента поглощения, т. е. при этой λ наблюдается максимальная чувствительность определения (табл. 1) [9].

Таблица 1. Цвет светофильтров в зависимости от длины волны

Интервал длин волн поглощенного излучения, нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет
400-450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450-480	Синий	Желтый
400-550	Сине-зеленый	Оранжевый
500-560	Зеленый	Красно-пурпурный
400-610	Сине-зелено-желтый	Красный
450-650	Зелено-желто-красный	Пурпурный
625-750	Красный	Сине-зеленый

Приборы, применяемые в колориметрии, делятся на два типа:

1) приборы непосредственного сравнения – пробирки, цилиндры, колбы, компараторы, колориметры. Используя эту группу приборов. Производят визуальное сравнение интенсивности окрасок испытуемого и стандартного растворов;

2) фотометры – приборы, основанные на сравнении абсолютных или относительных интенсивностей световых потоков, прошедших через растворы. Они позволяют обходиться без непосредственного сравнения окрасок исследуемого и стандартного растворов, за счет применения соответствующих оптических систем.

Фотометры бывают визуальные и фотоэлектрические. Фотометры, в которых используется поглощение монохроматического света, называются спектрофотометрами. Достоинства фотоэлектрических приборов: точность измерений и независимость их от субъективных особенностей зрения экспериментатора; возможность автоматизировать определение концентраций веществ при санитарно-химическом контроле [1].

Сущность метода: аналогичен методу визуальной колориметрии, т. е. также основан на зависимости изменения интенсивности световых потоков при их прохождении через раствор от концентрации растворенного вещества [9].

В визуальных методах сравнение окрасок испытуемого и стандартного растворов производится глазом экспериментатора. Один из известных методов, находящих применение для производства массовых анализов, метод стандартных серий.

Достоинства метода стандартных серий:

- 1) не требуется, чтобы окрашенные растворы подчинялись закону Бера;
- 2) анализ производится быстро;
- 3) используется дешевое и доступное оборудование.

Недостатки метода:

- 1) метод неприменим, если окрашенные растворы неустойчивы;
- 2) в случае неустойчивости окраски растворов необходимы имитирующие растворы, соединения с более устойчивой окраской;
- 3) метод дает хорошие результаты в случаях, когда реактив окрашен и его окраска отличается от окраски комплекса, т. е. когда происходит сложение цветов и растворы в стандартной серии различаются оттенками, а человеческий глаз как оптическая система природы как раз хорошо воспринимает разницу оттенков.

Ограничения метода: для приготовления цветовой шкалы необходимо строго использовать гостированные пробирки или небольшие колбы одинаковой формы, диаметра, состава и цвета стекла.

Сущность метода: окраска испытуемого раствора сравнивается с серией стандартных растворов различной концентрации (стандартная цветовая шкала) [9].

В данной лабораторной работе необходимо определить концентрацию нитритов в воде. Азот нитритов (азотистую кислоту) определяют исходя из требований ГОСТ 1030 – 41 и ГОСТ 4192 – 48. В воде допустимо содержание лишь следов нитритов (0,002 – 0,003 мг/л).

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБЕ ВОДЫ (4 часа)

Цель работы: ознакомление с колориметрическим методом анализа. Получение и закрепление практических умений и навыков определения количества нитритов в пробе воды с помощью колориметрического метода.

Принадлежности к лабораторной работе:

1. фотометр КФК-3;
2. десять пробирок;
3. две пипетки;
4. раствор азотокислого калия;
5. дистиллированная вода;
6. реактив Грисса;
7. электроплита.

Порядок выполнения работы

- 1) Изготовить колориметр.

Ход работы: Рабочий стандартный раствор азотистокислого калия, 1 мл которого содержит 0,001 мг ионов нитритов, разливают в 10 сухих, чистых, прозрачных пробирок одинакового диаметра. В первую пробирку наливают 0,1 мл, во вторую – 0,2 мл, в третью – 0,3 мл и т.д., увеличивая объем жидкости в каждой пробирке на 0,1 мл. Затем во все пробирки доливают до 10 мл дистиллированную воду, добавляют по 1 мл реактива Грисса и в течение 15 мин нагревают в водяной бане при температуре 70-80⁰ С.

Растворы во всех пробирках приобретает розовую окраску различной интенсивности.

2) Приготовить исследуемую пробу воды для сравнения.

Ход работы: В отдельную пробирку такого же диаметра берут 10 мл исследуемой воды. Добавляют 1 мл реактива Грисса, 15 мин прогревают в водяной бане при температуре 70-80⁰ С.

3) Построить график зависимости оптической плотности D от λ падающего света. Кривые спектра поглощения позволяют выбрать оптимальную длину волны для аналитических измерений. Максимуму спектра поглощения соответствует максимальное значение молярного коэффициента поглощения, т. е. при этой λ наблюдается максимальная чувствительность определения. Выбор светофильтра осуществляется следующим образом. Отметьте тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т.е. оптическая плотность мало зависит от длины волн.

Светофильтр для работы выбирается так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора. Если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выберите тот из них, для которого чувствительность колориметра выше.

4) Построить градуировочный график. Для этого измеряют поглощение растворов в 10 пробирках с выбранным светофильтром, строят график в координатах $D - C$. Данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Количество нитритов

№ п/п	C_1	C_2	C_3	$C_{\text{ср.}}$
1				
2				
3				
....				
9				
10				

5) Вычислить количества нитритов в исследуемой пробе. Измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию. Пересчитайте это количество на 1 л исследуемой воды.

6) Сделать вывод о допустимой норме количества нитритов в воде, учитывая среднее значение.

7) Оформить отчет по данной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «колориметрический метод».
2. В чем сущность колориметрического метода?
3. Какие два типа приборов применяют в колориметрическом анализе?
4. Назовите достоинства фотоэлектрических приборов.
5. В чем достоинства и недостатки метода стандартных серий?
6. В чем заключается основной закон колориметрии?
7. В чем заключаются ограничения метода стандартных серий?
8. Какое допустимое содержание нитритов в воде?

3.2 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Введение

Фотометрический метод анализа (фотометрия) — это совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом [1]. Этот метод отличается от других методов быстротой определения, более простым приготовлением образцов, точностью и чувствительностью [3].

2. Теоретические сведения

Фотометрический анализ — совокупность методов химического количественного анализа, основанных на зависимости между концентрацией вещества в растворе или газе и поглощением излучения. Эта зависимость для монохроматического излучения выражается (в определённой области концентраций) законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$e = A/Cl, \text{ где } A = - \lg T = - \lg(I/I_0),$$

где T — пропускание, I_0 и I — интенсивности соответственно падающего и прошедшего через вещество излучения, C — молярная концентрация вещества, поглощающего излучение, l — толщина поглощающего слоя (кюветы), в см. Обычно $e < 10^5$, в ИК области $e < 2 \cdot 10^3$ (л/моль·см).

Закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе количественного анализа по спектрам поглощения. Фотометрический анализ включает измерения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Обычно при фотометрическом анализе сравнивают интенсивность излучения, прошедшего через пробу анализируемого материала, с первоначальной интенсивностью или интенсивностью эталонного образца [1].

В фотометрических методах используют избирательное поглощение света молекулами анализируемого вещества. В результате поглощения

излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией E_1 в более высокое энергетическое состояние E_2 . Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул. Поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающей молекулы: $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$,

где h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения c (скорости световой волны в вакууме $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с) к длине волны λ : $\nu = c/\lambda$.

Фотометр — это прибор, который измеряет оптическую плотность прозрачных образцов и коэффициент пропускания света. При использовании фотометра осуществляют определённое пространственное ограничение потока излучения и регистрацию его приёмником излучения с заданной спектральной чувствительностью. Оптический блок фотометра, иногда называемый фотометрической головкой, содержит линзы, светорассеивающие пластинки, ослабители света, светофильтры, диафрагмы и приёмник излучения [1]. На рисунке 1 и 2 изображен фотометр КФК-3.

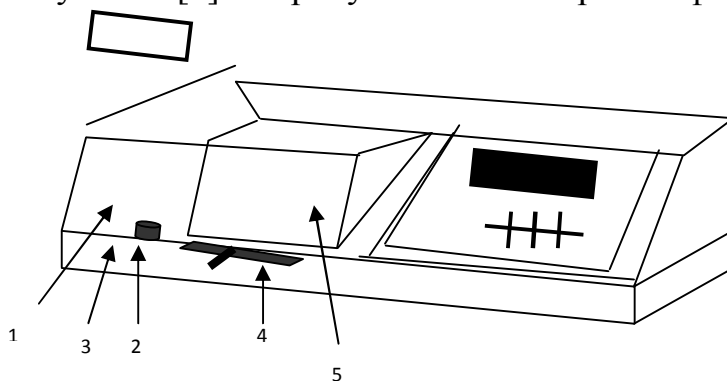


Рисунок 1. Общий вид фотометра КФК-3. 1- кожух, 2- ручка, 3- металлическое основание, 4- рукоятка, 5- съемная крышка.

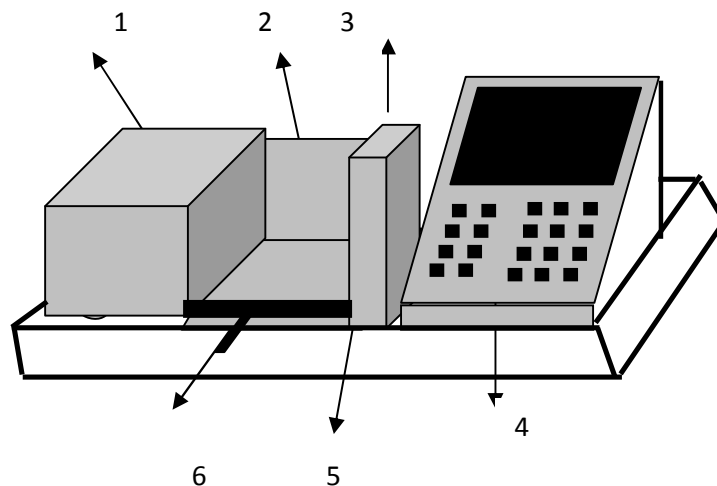


Рисунок 2. Вид фотометра КФК-3 без кожуха. 1- монохроматор, 2- фотометрический блок, 3- блок питания, 4- микропроцессорная система, 5- карман с крышкой, 6- кюветное отделение.

Лабораторная работа № 2

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ (ГОСТ 3351-74) (4 часа)

Цель работы: ознакомление с фотометрическим методом. Получение и закрепление практических умений и навыков определения цветности воды фотометрическим методом.

Принадлежности к лабораторной работе:

1. фотометр КФК-3 с синим светофильтром ($\lambda = 413 \text{ нм}$);
2. кюветы с толщиной поглощающего света 5-10 см;
3. колбы мерные на 1000 см^3 ;
4. пипетки мерные 1, 5, 10 см^3 ;
5. цилиндры на 100 см^3 ;
6. вода дистиллированная;
7. калий двуххромовокислый;
8. кобальт сернокислый;
9. кислота серная, плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$;
10. фильтр мембранный № 4.

Порядок выполнения работы

1. Познакомится с описанием конструкции и принципом работы фотометра согласно инструкции.

2. Приготовить основной стандартный раствор (раствор № 1).

Ход работы: 0,0875 г двуххромовокислого калия ($K_2Cr_2O_7$), 2 г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) и 1 см³ серной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор соответствует цветности 500⁰.

3. Приготовить разбавленный раствор серной кислоты (раствор № 2).

Ход работы: 1 см³ концентрированной серной кислоты доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

4. Приготовить шкалу цветности. Для приготовления шкалы цветности используют цилиндры вместимостью 100 см³. В каждом цилиндре смешивают раствор № 1 и раствор № 2 в соответствии, указанном на шкале цветности (табл. 3). Раствор в каждом цилиндре соответствует определенному градусу цветности.

Таблица 3. Шкала цветности

Раствор № 1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор № 2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	50	50	60	70

5. Построить градуировочный график. График строят по шкале цветности. Полученные значения оптических плотностей, измеренные с помощью фотометра, и соответствующие им градусы цветности наносят на график.

6. Провести испытание. В цилиндр отмеривают 100 см³ профильтрованный через мембранный фильтр исследуемой воды и сравнивают со шкалой цветности, производя просмотр сверху на белом фоне. Если исследуемая проба воды имеет цветность выше 70⁰, пробу следует разбавить дистиллированной водой в определенном соотношении до

получения окраски исследуемой воды, сравнимой с окраской шкалы цветности. Полученный результат умножают на число, соответствующее разбавлению. Оптическую плотность фильтрата исследуемой пробы воды измеряют в синей части спектра со светофильтром при $\lambda = 413$ нм.

7. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «фотометрический метод», «фотометр».
2. В каких областях спектра применяют фотометрический анализ?
3. Дайте характеристику избирательному поглощению света молекулами анализируемого вещества.
4. Расскажите устройство фотометра на примере КФК-3?
5. Как строят градуировочный график? Для чего его используют?
6. В какой части спектра измеряют оптическую плотность фильтрата исследуемой пробы воды? С какой длиной волны используют светофильтр?

3.3 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Введение

Титриметрия (от франц. titre- качество, характеристика и греч. metreo- измеряю) – это совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе или газовой фазе в соответствии со стехиометрией химической реакций между ними. Титриметрический анализ характеризуется малой трудоёмкостью, простотой аппаратного оформления и достаточно высокой точностью анализа (относительная погрешность обычно не превышает несколько десятых долей процента) [13].

2. Теоретическая часть

Титрование (титриметрия) – метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реактива с точно известной концентрацией, прореагировавшего с определенным объемом раствора анализируемого вещества [13].

При проведении эксперимента можно контролировать либо объем, либо массу добавляемого титранта-раствора или газовой смеси с точно известной концентрацией C_T реагента. Наибольшее распространение получила титриметрия для экспрессного определения высоких и средних концентраций веществ в растворах, в том числе неводных. Известный объем V анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу и к нему прибавляют небольшими порциями титрант из бюретки (рис. 3) (калиброванная стеклянная трубка с клапанным устройством, например краном, на оттянутом конце), тщательно перемешивая раствор в колбе. Эту операцию называют прямым титрованием. Массовые титриметрические анализы обычно проводят с помощью титраторов. Процесс титрования

сопровождается изменением равновесных концентраций реагента, определяемого вещества и продуктов реакции. Это удобно изобразить графически, такую кривую называют кривой титрования в координатах концентрация определяемого вещества – объем (масса) титранта [13].

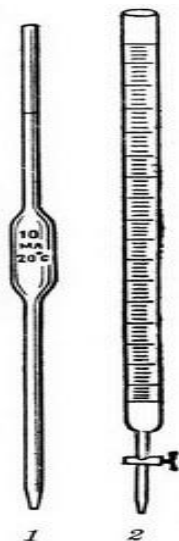


Рис. 3. Посуда для титрования: 1 – пипетка; 2 – бюретка.

По шкале бюретки определяют объем раствора реагента, пошедшего на титрование. Измерив объем V_T титранта в конце титрования, рассчитывают концентрацию C анализируемого раствора по формуле:

$$CV = C_T V_T$$

где C – концентрация анализируемого раствора, V – известный объем, C_T – концентрация реагента, V_T – объем титранта (концентрации выражены в моль/л).

Теоретически необходимо добавить такой объем титранта, который содержит количество реагента, эквивалентное количеству определяемого компонента в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что эта реакция практически необратима. Этот объем титранта соответствует точке эквивалентности (т.э.), или моменту стехиометричности. Практически определяют не т.э., а конечную точку титрования (к.т.т.), которая должна максимально совпадать с т.э. для получения минимальной погрешности титрования. Фиксировать к.т.т. можно по изменению окраски добавленного индикатора (выбор которого осуществляют по теоретически рассчитанной кривой титрования) или по

достаточно резкому изменению каких-либо физические характеристики раствора, зависящей от концентрации определяемого вещества – тока, окислительно-восстановительного потенциала, оптической плотности, электрической проводимости и количества электричества.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

Индикаторы – это вещества, которые изменяют свое строение и физические свойства при изменении среды. В области точки эквивалентности индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект.

Индикаторы – это вещества, которые позволяют с известной степенью достоверности установить конечную точку титрования (к.т.т.).

К реакциям, применяемым в количественном объемном анализе, предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна быть практически необратима. Результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества.
2. Реакция должна протекать без побочных реакций.
3. Реакция должна протекать с достаточно большой скоростью, т.е. за 1-3 секунды. Это главное достоинство титриметрического анализа.
4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и просто.

Достоинства титриметрического анализа:

- 1) быстрота определения;
- 2) простота оборудования;
- 3) возможность автоматизации;
- 4) точность – относительная погрешность 0,1 – 0,01 %.

Титриметрический метод анализа используется для определения неорганических и органических веществ. Титрование можно проводить в водных и неводных средах [13].

Лабораторная работа № 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ (4 часа)

Цель работы: ознакомление с титриметрическим методом. Получение и закрепление практических умений и навыков определения жесткости воды титриметрическим методом.

Метод прямой титриметрии применяют для определения жесткости воды. Жесткость воды обуславливается преимущественно присутствием в ней кальция и магния в виде гидрокарбонатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов. Жесткость воды определяется в соответствии с требованиями ГОСТ 4151-72 [6].

При кипячении воды в течение одного часа жесткость ее заметно уменьшается. Это происходит за счет разрушающихся гидрокарбонатов кальция и магния до карбонатов, выпадающих в осадок (накипь). Количество, на которое уменьшается общая жесткость после часового кипячения, и составляет устранимую (временная) жесткость. Так как последняя бывает почти полностью за счет бикарбонатов, ее еще называют карбонатной жесткостью. После часового кипячения остаются в воде хлориды, сульфаты, частично карбонаты кальция и магния. Они и составляют постоянную жесткость. Сумма всех солей устранимой и постоянной жесткости составляет общую жесткость. При санитарно-гигиенической оценке воды выделять следующие типы воды по общей жесткости:

- Очень мягкие - 0-1,5 мг-экв/л;
- Мягкие - 1,5- 3,0 мг-экв/л;
- Среднежесткие - 3,0- 4,5 мг-экв/л;
- Довольно жесткие - 4,5 - 6,5 мг-экв/л;
- Жесткие - 6,5 - 11,0 мг-экв/л;
- Очень жесткие - свыше 11,0 мг-экв/л.

Жесткость от 7 до 10 мг-экв/л является предельно допустимой жесткостью по действующему стандарту [15].

Принадлежности к лабораторной работе:

1. две бюретки для титрования;
2. два штатива;
3. мерный цилиндр 100 и 1000 мл;
4. две воронки;

5. конические колбы емкостью 200-250 мл;
6. капельница;
7. чашки фарфоровые;
8. бюретка;
9. дистиллированная вода;
10. 0,1 н. раствор соляной кислоты;
11. 0,2 % раствор метилроta.

Порядок выполнение работы

1. Определить устранимую (карбонатную) жесткость.

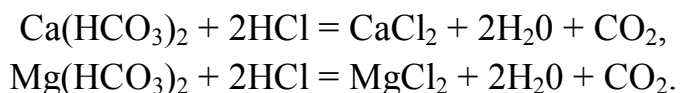
Ход работы:

1) Мерным цилиндром отмерить 100 мл исследуемой воды и перелить ее в коническую колбу.

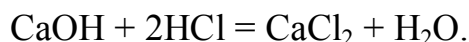
2) Добавить к воде две капли индикатора (вещества, при помощи которых устанавливают момент эквивалентности между взаимодействующими растворами).

3) Смесь оттитровать 0,1 н. раствором соляной кислоты. К концу титрования раствор добавлять по каплям, встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли.

4) Титрование можно считать законченным при появления слабо-розового окрашивания. При титровании имеющиеся в воде бикарбонаты кальция и магния переходят в хлориды с выделением углекислоты, что видно из уравнения:



0,1 н. Раствор HCl, пошедший на титрование соответствует 2,8 мг CaO. Это видно из следующего уравнения и расчета:



5) Определение устранимой жесткости воды. Одна молекула окиси кальция содержит 2 г·эkv, а молекулярная масса его равна 56. Отсюда 1 г·эkv окиси кальция составляет $56:2 = 28$ г. Поэтому 1 мл 0,1 н. раствора HCl нейтрализует во взятой пробе воды (100 мл) 2,8 мг CaO. Если пересчитать на 1 л воды, то результат будет равен 28 мг, или $2,8^0$ жесткости. Умножая количество 0,1 н. раствора соляной кислоты (мл) на 2,8 получим показатель количества карбонатной (устранимой) жесткости в градусах. Перевод в мг·эkv: $1 \text{ мг·эkv} = 2,8^0$.

2. Определить общую жесткость.

Ход работы:

1) В ту же колбу с водой, уже оттитрованной, добавить из бюретки 20 мл щелочной смеси.

2) Тщательно перемешать раствор.

3) Прокипятить раствор в течение 3 мин. Под влияние щелочной смеси, кальций и магний выпадают в осадок, образуя углекислый кальций и гидрат окиси магния.

4) После кипячения жидкость охладить до 20 °С и долить дистиллированную воду до объема 200 мл.

5) Жидкость перемешать и отфильтровать 100 мл в чистую мерную колбу. К отфильтрованной жидкости добавляют 2-3 капли индикатора.

6) Оттитровать 0,1 н. раствором соляной кислоты до слабо-розового окрашивания.

7) Определить показатель общей щелочности в мг·эquiv. Поскольку для титрования было взято только 100 мл воды, количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование, удваивают (т. е. умножают на 2). Полученное число показывает количество миллилитров щелочного раствора, не вступившего в реакцию. Вычитая это число из 20 мл щелочного раствора, получают количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, ушедшей на осаждение солей кальция и магния. Полученную разность умножают на 2,8 и получают показатель общей жесткости в градусах. Перевод в мг·эquiv: $1 \text{ мг·эquiv} = 2,8^{\circ}$.

3. Сделать вывод о типе воды по жесткости и определить является ли это предельно допустимой жесткостью по действующему стандарту.

4. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «титриметрия».

2. Расскажите, как проводится прямое титрование.

3. Дайте определение устранимой, карбонатной и общей жесткости.

4. За счет чего происходит уменьшение жесткости при кипячении воды в течение одного часа?

5. Присутствием каких веществ обуславливается жесткость воды?

6. Какие выделяют типы воды по общей жесткости?

Лабораторная работа № 4
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА
(4 часа)

Цель работы: получение и закрепление практических умений и навыков определения свободного остаточного хлора титриметрическим методом.

Метод основан на окислении свободным хлором метилового оранжевого, в отличие от хлораминов, окислительный потенциал которых недостаточен для разрушения метилового оранжевого.

По ГОСТ при хлорировании в воде допускается не более 0,3-0,5 мг/л остаточного хлора. Такое количество остаточного хлора указывает на достаточно надежное обеззараживание воды, не ухудшает вкусовых качеств и не вредно для здоровья человека и животных.

Принадлежности к лабораторной работе:

1. Две бюретки для титрования.
2. Два штатива.
3. Мерный цилиндр 100 и 1000 мл.
4. Две воронки.
5. Конические колбы емкостью 200-250 мл.
6. Капельница.
7. Чашки фарфоровые.
8. 5 н раствор соляной кислоты.
9. 0,005 % раствор метилового оранжевого.

Порядок выполнения работы

В данной работе необходимо определить содержание свободного остаточного хлора в пяти разных пробах воды.

1. Приготовить раствор для титрования.

Ход работы: 100 мл анализируемой воды (1 проба) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2-3 капли 5 н. раствора соляной кислоты.

2. Провести титрование приготовленного раствора.

Ход работы: Полученный раствор быстро титруют раствором метилового оранжевого до появления не исчезающей розовой окраски.

3. Вычислить содержание свободного остаточного хлора.

$$X = (0,04 + (V \cdot 0,0217) \cdot 1000) / V_{H_2O}$$

где V – объем 0,005%-го раствора метилового оранжевого, израсходованного на титрование, мл; 0,0217 – титр раствора метилового оранжевого; 0,04 – эмпирический коэффициент; V_{H_2O} – объем воды, взятый для анализа, мл.

4. Определить содержание свободного остаточного хлора в четырех оставшихся пробах воды.

5. Полученные экспериментальные данные записать в таблицу 4.

Таблица 4. Экспериментальные данные определения свободного остаточного хлора

Номер пробы	Объем 0,005%-го раствора метилового оранжевого (V), мл.	Объем воды, взятый для анализа (V_{H_2O}), мл.	Содержание свободного остаточного хлора (X), мг
1			
2			
3			
4			
5			

6. Сделать вывод о соответствии (несоответствии) остаточного хлора в воде в каждой пробе воды.

7. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «точка эквивалентности», «индикаторы».
2. Как определяют концентрацию анализируемого раствора?
3. Каким образом фиксируют конечную точку титрования?
4. Какие требования предъявляют к реакциям, применяемым в количественном объемном анализе?
5. Назовите достоинства титриметрического анализа.
6. Какое содержание остаточного хлора допускается в воде?

3.4 ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

1. Введение

Перманганометрия — метод объемного (титриметрического) химического анализа, основанный на применении стандартного (имеющего строго определенную концентрацию) раствора перманганата калия $KMnO_4$ как окислителя. Метод основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной среде. Одним из преимуществ перманганометрического титрования является возможность фиксировать точку эквивалентности без использования индикатора [9].

2. Теоретическая часть

Окисляемость воды устанавливают на основе косвенного определения суммарного количества легкоокисляемых органических веществ, находящихся в воде. Метод определения окисляемости воды осуществляется с помощью титрованного раствора перманганата калия, в соответствии с требованиями ГОСТ 4595-49. Метод основан на использовании титрованного раствора перманганата калия, который в кислой среде (серная кислота) окисляет органические вещества, переходя в сернокислый марганец:



Таким образом, окисляемость воды – это то количество кислорода (мг), которое пошло на окисление органических веществ в 1 л исследуемой воды [7, 8].

Перманганат калия – сильный окислитель, один из наиболее применяемых стандартных окислителей. Окраска раствора перманганата настолько интенсивна, что индикатор обычно не требуется. Существенным недостатком реагента является его способность окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота – часто применяемый растворитель. Разнообразие возможных продуктов реакции может иногда приводить к неопределенности

стехиометрии окисления перманганатом. Наконец, растворы перманганата не очень устойчивы [10].

Титрование перманганатом является одним из самых распространенных и доступных редокс-методов (это окислительно-восстановительные методы) объемного анализа, широко применяемых в химико-аналитической практике в заводских, научно-исследовательских и учебных лабораториях. Методами перманганатометрии можно определять разнообразные неорганические и органические вещества.

Восстановители: металлы (Fe, Bi, Ag, Cd, Zn, редкоземельные металлы и др.), неметаллы (Sb, As, P и др.), ионы низших степеней окисления, способные давать соединения элементов высших степеней окисления, способные давать соединения элементов высших степеней окисления (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} , V^{4+} , V^{3+} , W^{4+} , As^{3+} и др.), заряженные ионы неметаллов (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.), комплексные анионы-восстановители (SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$), поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды, муравьиную, мочевую, аскорбиновую, сульфоновую кислоты, сахара, полифенолы, ненасыщенные соединения и др.

Окислители: Fe^{3+} , Ce^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , Cr^{6+} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и др.

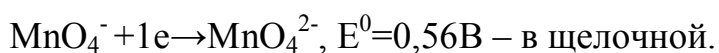
Титрование перманганатом может осуществляться прямым, обратным и косвенным методами. Прямым методом титрования определяют многие восстановители, которые легко без потерь окисляются перманганатом. Методы обратного титрования обычно применяют для определения восстановителей, которые окисляются перманганатом слишком медленно, и окислителей, которые предварительно восстанавливаются соответствующими восстановителями до соединений низших степеней окисления [9].

Для определения многих веществ, не окисляющихся перманганатом в строго эквивалентных количественных отношениях и для которых неприменимы методы обратного титрования, применяют косвенные методы титрования перманганатом [10].

При окислении в кислой среде марганец (VII) в составе KMnO_4 , применяемого для окисления, восстанавливается до Mn^{2+} .



При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), причём образует двуокись марганца:



Окислительная способность перманганата в кислой среде выше, чем в щелочной перманганатометрические измерения проводят в кислой среде, т.к. точку эквивалентности установить легко по обесцвечиванию раствора перманганата калия. Образование же MnO_2 затрудняет установление точки эквивалентности, т.к. выпадает в тёмно-бурый осадок [9].

По сравнению с другими методами окисления-восстановления рассматриваемый метод отличается рядом *преимуществ*:

- Исходные стандартные растворы перманганата окрашены в малиново-красный цвет. Поэтому конечную точку титрования можно определять по розовой окраске титруемого раствора при титровании прямым методом или по исчезновению окраски при титровании обратным методом, не применяя окислительно-восстановительных индикаторов.

- Титрование перманганатом можно осуществлять в кислой, щелочной и даже в нейтральной средах.

- Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ достаточно высок ($E^0 = 1.51\text{ В}$). Поэтому многие вещества,

которые невозможно оттитровать растворами более слабых окислителей, можно легко определять изучаемым методом.

- перманганат применяют для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Такого рода определения основаны на осаждении определяемых ионов в виде малорастворимых соединений, получаемых при действии восстановителей, и последующем титровании перманганатом избытка восстановителя, или ионов осадителя, связанных в осадок.

Этому методу присущи некоторые *недостатки*.

- Способность реагента окислять хлорид-ион, поскольку соляная кислота – часто применяемый растворитель. Поэтому избегают применять хлороводородную кислоту для подкисления титруемого раствора.

- Разнообразие возможных продуктов реакции может иногда приводить к неопределенности стехиометрии окисления перманганатом.

- Водные растворы перманганата калия термодинамически нестабильны.

Состояния динамических равновесий, устанавливающихся в процессе титрования перманганатом, зависят от различных факторов, поэтому определение необходимо проводить при строго определенных условиях, рекомендуемых методиками анализа [9].

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ (4 часа)

Цель работы: ознакомление с методикой титрования перманганатом. Получение и закрепление практических умений и навыков определения окисляемости воды в кислой среде с помощью титрования перманганатом.

Принадлежности к лабораторной работе:

1. бюретки для титрования;
2. пипетки на 2 и 1 мл;
3. мерный цилиндр;
4. коническая колба на 250-300 мл;
5. дистиллированная вода;
6. 0,01 н. раствор перманганата калия (KMnO_4);
7. 0,01 н. раствор щавелевой кислоты;
8. раствор серной кислоты 1:3;
9. электроплитка.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор для титрования.

Ход работы: В коническую колбу на 250-300 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, пипеткой добавляют 5 мл разведенной 1:3 серной кислоты и 8 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . Жидкость в колбе кипятят 10 минут, после чего из другой бюретки сразу же вливают точно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Жидкость обесцветится.

2. Провести титрование полученного раствора.

Ход работы: Титруют раствор 0,01 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розового окрашивания.

3. Определить количество раствора KMnO_4 .

Ход работы: Подсчитывают, сколько миллилитров 0,01 н. раствора KMnO_4 пошло на титрование. Количество его, взятое до титрования (8 мл), плюс количество, пошедшее при титровании, и будет соответствовать 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

4. Найти количество кислорода (мг), пошедшие на окисление 1 л исследуемой воды. На окисление 0,01 н. раствора щавелевой кислоты расходуется 0,8 мг кислорода.

Необходимо сделать три повторности и записать данные в таблицу 5.

Таблица 5. Экспериментальные данные определения количества кислорода

Номер повторности	Объем 0,01 н. раствором перманганата калия, мл.	Количество кислорода, мг
1		
2		
3		
Среднее значение		

5. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «перманганометрия», «окисляемость воды».
2. На чем основан метод титрования перманганатом?
3. В каких случаях применяют прямой, обратный и косвенный метода титрования перманганатом?
4. Назовите преимущества метода титрования перманганатом.
5. Назовите недостатки метода титрования перманганатом.
6. В каких средах может проводится окисление восстановителей ионом перманганата?
7. В какой среде выше окислительная способность перманганата? Почему?

3.5 ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. Введение

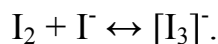
Йодометрический метод – метод окислительно-восстановительного титрования, основанного на реакциях, связанных с окислением восстановителей свободным йодом. Йодометрические определения отличаются большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов, отсутствием необходимости использования индикаторов [11].

2. Теоретическая часть

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в йодометрии, является элементарный йод. Йод окисляет все восстановители (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , HCHO , SCN^- , N_2H_4 , AsO_3^{3-} , Cr^{3+} и др.), окислительно-восстановительный потенциал систем которых меньше.

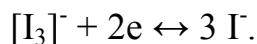
Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI.

При растворении йода в растворе йодида калия образуются $[\text{I}_3]^-$ - ионы:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы трийодид-йодид равняется $E^0 (\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,5355 \text{ В}$, т.е. окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ можно практически считать равными.

Принципиальную схему реакции, протекающей при йодометрических определениях, можно представить следующим образом:



Следовательно, окислительно-восстановительный потенциал этой системы не зависит от концентрации ионов водорода, если реакции протекают в кислых растворах [13].

По сравнению с KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ йод является более слабым окислителем, но иодид-ион более сильным восстановителем, чем Mn^{2+} и Cr^{3+} . I_2 -элементарный йод проявляет окислительные свойства в средах близких к нейтральным.

Йодометрические определения отличаются большим разнообразием и этим объясняется широкое применение метода в практике заводских, научно-исследовательских и вузовских лабораторий.

Преимущества метода:

– Применим для определения многих соединений, не реагирующих непосредственно с йодом или йодидами.

– Отличается большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов.

– Растворы йода окрашены и поэтому йодометрическое титрование можно осуществлять, не прибегая к использованию индикаторов, так как о конечной точке титрования можно судить по исчезновению или появлению окраски йода. Желтая окраска комплексных ионов $[\text{I}_3]^-$ наблюдается при очень малой их концентрации, составляющей $5 \cdot 10^{-5}$ н., при условии отсутствия в растворе других окрашенных продуктов.

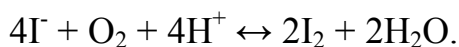
– Йод хорошо растворим в органических растворителях, поэтому широко применяют не только водные, но и неводные растворы йода для всевозможных йодометрических определений.

Главные ошибки в йодометрии возникают из-за следующих недостатков метода:

– Потери йода вследствие его летучести. Титрование следует проводить в условиях, исключающих потери йода в результате его улетучивания, на холоде и по возможности быстро. Умеренный избыток KI уменьшает эти ошибки титрования. В тех случаях, когда титруемый раствор должен постоять некоторое время для завершения реакции, титрование следует

проводить в колбе, снабженной притертой пробкой. Но, ни в коем случае не разрешается проводить титрование в химическом стакане.

– Окисление I^- - ионов кислородом воздуха:



Окислению I^- способствует уменьшение рН раствора и действие солнечного света. Поэтому йодометрическое титрование следует проводить при умеренной кислотности раствора. При хранении стандартных (титрованных) растворов йода надо защищать их от действия прямого солнечного света и хранить их в темных склянках или в закрытых шкафах.

– Наличие свободных ионов гидроксида. Гидроксид-ионы вызывают реакцию диспропорционирования йода. Поэтому йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде.

– Недостаточность времени для завершения реакции окисления йодидов окислителями или восстановления йода восстановителями.

– Адсорбция элементарного йода. Поверхностно-активные вещества и некоторые осадки, получающиеся в процессе йодометрического титрования, обладают способностью удерживать йод. Поэтому к концу титрования следует тщательно взбалтывать титруемый раствор, содержащий осадок, или вводить органический растворитель для экстракции адсорбированного осадком йода.

– Изменение титров стандартных растворов йода и тиосульфата в процессе их хранения и использования. Во избежание этих ошибок необходимо периодически проверять титр тиосульфата по бихромату, а йода по тиосульфату.

– Нарушение методики определения в отношении концентраций применяемых растворов, порядка приливания растворов и других условий протекания реакций. Для получения точных и хорошо воспроизводимых

результатов необходимо строго придерживаться рекомендуемых методик определения.

В качестве индикатора в йодометрии могут использовать крахмал. Титрование йодом можно проводить без какого-либо индикатора в растворах, концентрация которых выше 0,2 н. Конечную точку титрования определяют по появлению или исчезновению желтой окраски. Но обычно при титровании йодом применяют специфический индикатор — раствор крахмала. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с йодом адсорбционное соединение синего цвета.

На каждые 100 мл титруемого раствора прибавляют по 5 мл раствора крахмала. При титровании йода тиосульфатом крахмал надо приливать перед концом титрования, когда желтая окраска йода начинает ослабевать, иначе большое количество йода будет адсорбировано крахмалом и реакция йода с тиосульфатом замедлится. Чувствительность йодо-крахмальной реакции с повышением температуры понижается [13].

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ (4 часа)

Цель работы: получение и закрепление практических умений и навыков определения количества остаточного хлора в питьевой воде йодометрическим методом.

По ГОСТ 18190 - 72 при хлорировании в воде допускается не более 0,3-0,5 мг/л остаточного хлора. Такое количество остаточного хлора указывает на достаточно надежное обеззараживание воды, не ухудшает вкусовых качеств и не вредно для здоровья человека и животных [4].

Принадлежности к лабораторной работе:

1. две бюретки для титрования;
2. пипетки на 2 и 1 мл;
3. мерный цилиндр;
4. колбы мерные;
5. дистиллированная вода;
6. 5%-ный раствор йодистого калия;
7. соляная кислота (1:2).

Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор для титрования.

Ход работы: В колбу наливают 200 мл хлорированной воды, добавляют 2 мл 5%-ного раствора йодистого калия, 2 мл разведенной (1:2) соляной кислоты и 1 мл 1%-ного раствора крахмального клейстера. Жидкость окрасится в синий цвет.

2. Провести титрование раствора.

Ход работы: Содержимое колбы титруют 0,01 н. раствором гипосульфита до исчезновения синего окрашивания.

3. Определить количество остаточного хлора.

Расход 0,01 н. раствором гипосульфита, израсходованного на титрование, укажет на количество остаточного хлора (1 мл 0,01 н. раствором гипосульфита эквивалентен 0,355 мг хлора).

Необходимо сделать пять повторностей и записать данные в таблицу 7.

Таблица 7. Экспериментальные данные определения количества остаточного хлора

Номер повторности	Объем 0,01 н. раствором гипосульфита, мл.	Количество остаточного хлора, мг	
		Результат анализа	Допустимое количество по ГОСТ
1			
2			
3			
4			
5			
Среднее значение (Хср.)			

4. Рассчитать среднюю ошибку для среднего значения количества остаточного хлора по формуле:

$$m = [(\sum(X_t - X_{\text{ср.}})^2 / (n-1))^{1/2}] / n^{1/2}$$

где m – средняя ошибка; X_t – значение количества остаточного хлора; $X_{\text{ср.}}$ – среднее значение; n – объем выборочной совокупности.

5. Сделать вывод о соответствии (несоответствии) остаточного хлора в воде.

6. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Почему в качестве стандартного раствора применяют раствор йода в KI?
2. Назовите преимущества йодометрического метода.
3. Как определяют конечную точку титрования?
4. Объясните недостаток метода связанный с окислением Γ^- - ионов кислородом воздуха.
5. Какое количество остаточного хлора допускается при хлорировании в воде по ГОСТ? На что указывает это количество?

3.6 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Введение

Гравиметрия (весовой анализ) – метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на изменении массы определяемого компонента, выделенном в виде веществ определённого состава. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества при химических превращениях и является наиболее точным из химических методов анализа: предел обнаружения составляет 0,10 %; правильность (относительная ошибка метода) $\pm 0,2$ % [7].

2. Теоритическая часть

При выполнении весовых определений определяемый компонент смеси, или составную часть (элемент, ион) вещества количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена (так называемая *гравиметрическая форма*, ранее она именовалась «весовая форма»). Состав этого соединения должен быть строго определённым, то есть точно выражаться химической формулой, и оно не должно содержать каких-либо посторонних примесей.

В гравиметрии используются различные неорганические и органические химические соединения. Так, например, 1,2,3-Бензотриазол применяется в для гравиметрического определения металлов: меди, серебра, цинка и др.

Вершины своего развития весовой анализ достиг в 1950-е годы, когда ещё не было широкого применения спектральных и хроматографических методов. В настоящее время он остаётся своеобразным эталоном, методической базой при разработке и аттестации других методов. В гравиметрии есть три метода: отгонка, осаждение и выделение [7].

Основное достоинство гравиметрических методов – исключается построение калибровочных графиков (построение графика при анализе

многокомпонентных смесей затруднительно, из-за невозможности приготовления стандартной смеси, точно моделирующей пробу, не зная заранее состава пробы).

Почвенная влага оказывает большое влияние на свойства почвы. Основным методом определения влаги в почве состоит в высушивании проб при 105°C . Если для определения почвенной влаги применять метод прокаливания, то влагу теряют органические компоненты почвы. При этом наблюдается изменение окраски прокаливаемых образцов. Влажность почвы и способность ее к удерживанию влаги зависят от типа почвы, ее гранулометрического состава, содержания органических веществ, ее структурных характеристик и других факторов [7].

ИСО 11465 устанавливает гравиметрический метод определения содержания влаги и сухой материи в пробах почвы любых типов [12].

Сущность метода заключается в высушивании пробы почвы до постоянной массы при $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и определении разницы в массе почвы до и после высушивания [7].

Лабораторная работа № 7

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ В ПОЧВЕ (4 часа)

Цель работы: ознакомление с основами гравиметрии. Получение и закрепление практических умений и навыков определения влагосодержания в почве гравиметрическим методом.

Принадлежности к лабораторной работе:

1. сушильный шкаф;
2. весы;
3. мерные ложки;
4. чашки фарфоровые.

Порядок выполнения работы

1. Определить массу фарфоровой чашки.

Ход работы: Чашки фарфоровые нагревают в сушильном шкафу до $105 \pm 5^\circ\text{C}$ и охлаждают вместе с печью не менее 45 мин. Определяют массу фарфоровой чашки с помощью весов.

2. Дать характеристику пробы почвы (воздушно-сухая или влажная, наличие гравия, сора, степень загипсованности и т.п.).

3. Определить массу чашки с пробой.

Ход работы: Пробу почвы помещают на чистую поверхность, которая не абсорбирует влагу, и хорошо перемешивают. При этом удаляют камни, прутки и другой сор размером более чем 2 мм. Мерной ложкой помещают в контейнер 30-40 г пробы почвы и определяют массу чашки с пробой с помощью весов. При работе с пробами загрязненной почвы следует проявлять осторожность и избегать любого контакта с кожей рук. Следует

также избегать загрязнения атмосферы лаборатории парами, выделяющимися при сушке пробы.

4. Определить массу чашки с высушенной пробой.

Ход работы: Необходимо сделать две отдельные повторности. Чашку с пробой помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры $105 \pm 5^\circ\text{C}$ и высушивают пробу до постоянной массы. При сушке необходимо обратить внимание, чтобы мелкие частички почвы не выдувались из чашки. Разложением органического материала почвы при сушке в общем случае можно пренебречь. После выдержки пробы в сушильной печи (обычно песчаные грунты высушивают 3 ч, а остальные - в течение 2 ч) чашку охлаждают вместе с печью не менее 45 мин. Определяют массу чашки с высушенной пробой с помощью весов.

5. Определить содержание влаги в почве.

Ход работы: Содержание влаги в почве определяют по уравнению (в некоторых случаях содержание может быть больше 100%):

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}, \% = (m_1 - m_2)/(m_2 - m_0) \cdot 100$$

Содержание сухого вещества в пробе определяют по уравнению:

$$\omega_m, \% = (m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) \cdot 100$$

где m_0 - масса пустой чашки, г;

m_1 - масса чашки с влажной пробой почвы, г;

m_2 - масса чашки с сухой пробой почвы, г;

Пересчет массы воздушно-сухой пробы почвы или немного влажной почвы (x) в массу высушенной в печи почвы (y) проводят по уравнению:

$$y = x \cdot 100 / (100 + \omega_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Воспроизводимость двух отдельных повторных измерений должна удовлетворять условиям, приведенным в табл. 9.

Таблица 9. Воспроизводимость метода для влажных проб

Содержание сухого вещества (ω_m) и влаги (ω_{H_2O}), (m/m)		Допустимое отклонение
более чем	до и включая	
0	30	1,5% (m/m) абсолютной величины
30	-	5% средней величины

6. Оформить отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «гравиметрия».
2. Назовите достоинство гравиметрических методов?
3. Почему построение графика при анализе многокомпонентных смесей затруднительно?
4. От чего зависит влажность почвы?
5. Почему для определения почвенной влаги не применяют метод прокаливания?
6. Назовите уравнение по которому определяют содержание влаги в почве?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л., Спектрофотометрический анализ в органической химии. - Л. : Химия, 1975. – 232 с.
2. Володина, Г.Б. Общая экология : лаб. практикум / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 104 с.
3. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды : учебник для вузов / Л.Ф. Голдовская. – М. : Мир, 2005. – 296 с.
4. ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. – М : ИПК издательство стандартов, 2009. – 7 с.
5. ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. – М : ИПК издательство стандартов, 2003. – 8 с.
6. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости. – М : ИПК издательство стандартов, 2001. – 7 с.
7. Мониторинг и методы контроля окружающей среды : учебное пособие: В 2 ч. / Ред. Ю. А. Афанасьев, Ред. С. А. Фомин. - М. : МНЭПУ, 2001 - . Ч. 2 : Специальная : рекомендовано методсоветом по направлению / Ю. А. Афанасьев, С. А. Фомин, В. В. Меньшиков и др. - М. : МНЭПУ, 2001. - 334 с.
8. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарные правила и нормы. – М : Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 111 с.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.
10. Прикладная экология : Учебное пособие для вузов / Т. А. Трифонова, Н. В. Селиванова, Н. В. Мищенко. - М. : Академический Проект, 2005 ; М. : Традиция, 2005. – 381 с.
11. Садовникова, Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении : учеб. пособие / Л.К. Садовникова, Д.С. Орлов, И.Н. Лозановская. – 4-е изд., стер. – М. : Высшая школа, 2008. – 334 с.
12. Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию : учеб. пособие / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. – М. : Высшая школа, 1994. – 400 с.
13. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (Аналитика). Книга 2. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 2001. - 559 с.
14. Экология, охрана природы и экологическая безопасность: учебное пособие/ под ред. В.И. Данилова – Данильяна. – М : МН ЭПУ, 1997. – 744 с.
15. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении : Учебное пособие для вузов / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. - 3-е изд., перераб. - М. : Высшая школа, 2006. - 333 с.

Приложение А

Пример оформления титульного листа

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

**«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)**

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)

Наименование темы работы (прописными буквами)

Лабораторная работа по дисциплине
«Химические методы экологического контроля»

Студенты гр.

_____ Ф.И.О.

_____ /Подпись/

Руководитель работы

_____ /Должность/

_____ Ф.И.О.

_____ /Подпись/

_____ /Дата/