

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ  
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до виконання лабораторного аналізу природних вод  
при проходженні

***ЗАГАЛЬНО-ЕКОЛОГІЧНОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ***

***МОДУЛЬ 2***

***ПРОФЕСІЙНЕ СПРЯМУВАННЯ «ХІМІК-ЛАБОРАНТ»***

*(для студентів 1 курсу денної форми навчання  
за напрямом підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього  
середовища та збалансоване природокористування»)*

Методичні вказівки до виконання лабораторного аналізу природних вод при проходженні загально-екологічної навчальної практики. Модуль 2. Професійне спрямування «хімік-лаборант» (для студентів 1 курсу денної форми навчання за напрямом підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування») / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва; уклад.: О. О. Мураєва, І. С. Зайцева, Т. П. Нат та інш. – Х.: ХНАМГ, 2013. – 91 с.

Укладачі: О. О. Мураєва,  
І. С. Зайцева,  
Т. П. Нат,  
С. В. Волювач,  
Т. Д. Панайотова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 1 від 28.09.2012

## ЗМІСТ

Передмова	.....	4
1. Лабораторна робота № 1.	<i>Загальні правила роботи і техніка безпеки для працюючих в хімічній лабораторії. Хімічний посуд.....</i>	5
2. Лабораторна робота № 2.	<i>Відбір, зберігання і транспортування проб води.....</i>	11
3. Лабораторна робота № 3.	<i>Визначення органолептичних показників якості води (запах, смак, кольоровість, каламутність).....</i>	15
4. Лабораторна робота № 4.	<i>Визначення рН води потенціометричним методом.....</i>	22
5. Лабораторна робота № 5.	<i>Метод нейтралізації. Приготування і стандартизація робочих розчинів.....</i>	28
6. Лабораторна робота № 6.	<i>Визначення кислотності та лужності води.....</i>	33
7. Лабораторна робота № 7.	<i>Визначення форм карбонатної кислоти та карбонатної твердості води.....</i>	37
8. Лабораторна робота № 8.	<i>Визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію і магнію.....</i>	44
9. Лабораторна робота № 9.	<i>Визначення вмісту сульфат-іонів у воді.....</i>	48
10. Лабораторна робота №10	<i>Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора.....</i>	51
11. Лабораторна робота №11.	<i>Кондуктометричний метод визначення солевмісту води.....</i>	54
12. Лабораторна робота №12.	<i>Визначення вмісту загального заліза.....</i>	58
13. Лабораторна робота №13.	<i>Визначення вмісту мінеральних азотовміщуючих речовин у воді.....</i>	61
14. Лабораторна робота №14.	<i>Визначення вмісту іонів натрію у воді потенціометричним методом.....</i>	72
15. Лабораторна робота №15.	<i>Визначення перманганатної окисності води методом Кубеля.....</i>	76
16. Лабораторна робота №16.	<i>Визначення вмісту розчиненого у воді кисню методом Вінклера.....</i>	80
Рекомендовані джерела	.....	86
Додаток	.....	87

## Передмова

Щорічно, літом для студентів, які навчаються на I курсі денної форми навчання екологічного факультету ХНАМГ за напрямом підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», проводиться місячна загально-екологічна практика, 3 неділі з якої відводиться для надбання студентами робочої професії «хімік–лаборант».

Практика спрямована на поглиблення теоретичних і практичних знань з дисципліни «Хімія з основами біогеохімії» та її підрозділів «Аналітична хімія» та «Фізико – хімічні методи аналізу», що вивчалися в I і II семестрах, а також на придбання і вдосконалення професійних навичок, якими повинен володіти хімік–лаборант, повсякденною роботою якого є визначення і контроль показників якості води, з метою дослідження екологічної безпеки водних об'єктів (струмків, водопровідної, колодязної, річкової, стічної води тощо) міста Харкова та Харківської області. Програма практики передбачає обов'язкове виконання кожним студентом індивідуального завдання з аналізу певного джерела води на придатність її для питних цілей, яке видає й контролює керівник практики.

База проходження практики – аналітична лабораторія кафедри хімії ХНАМГ. Тривалість практики – 18 днів, загальна кількість годин на одного викладача – 108.

Проведення практики передбачає проведення лабораторних робіт з визначення фізичних, хімічних і токсикологічних показників якості води і самостійної роботи, яка спрямована на ознайомлення і вивчення Держстандартів та іншої нормативної літератури з якості води, виконання розрахункових задач і контрольної роботи, аналізу й оформлення звіту. Логічним завершенням практики є екзамен, за успішного складання якого студент отримує робочу професію «хімік–лаборант», що підтверджується видачею свідоцтва певної форми.

# Лабораторна робота № 1

## Загальні правила роботи і техніка безпеки для працюючих у хімічній лабораторії. Хімічний посуд

### 1.1. Загальні правила роботи й техніка безпеки

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно суворо дотримуватися таких загальних правил безпеки:

1. Студенти обов'язково повинні працювати в халатах, вони зобов'язані підтримувати чистоту й порядок на робочому місці в лабораторії.

2. Слід точно дотримуватись порядку й послідовності операцій, вказаних у даних методичних вказівках. Не дозволяється приступати до виконання лабораторної роботи доти, доки студент не опанує всієї техніки її проведення.

3. Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитись на визначеному місці; забороняється їх переносити на робочі столи. Слідкуйте за тим, щоб на всіх банках з реактивами були етикетки з написом назви речовини та її концентрації. Перед і після використання скляного посуду, його слід ретельно вимити.

4. Працювати в лабораторії слід обережно, не проливати і не просипати реактиви. Надлишки реактивів **суворо забороняється** зсипати чи зливати назад у склянку з чистими реактивами.

5. Досліди з легкозаймистими, леткими, вогнебезпечними, токсичними речовинами, або речовинами, які мають неприємний запах, слід проводити подалі від відкритого полум'я і у витяжній шафі.

6. Забороняється зливати в раковину залишки кислот, лугів, вогнебезпечні рідини й рідини з сильним запахом; їх треба зливати в спеціальні склянки.

7. Категорично забороняється пробувати на смак або запах хімічні речовини, або пити воду з хімічного посуду.

8. Забороняється під час нагрівання рідин і твердих речовин у пробірках спрямовувати їх отвором на себе, або в бік студентів, які знаходяться поряд; забороняється нахилитись над склянками, або заглядати в пробірку зверху, щоб уникнути нещасного випадку в разі можливого викиду нагрітої речовини або уламків скла.

9. Прилади, які необхідно нагрівати, або з яких будуть виділятися гази не слід залишати закритими.

10. Категорично забороняється вмикати без дозволу викладача будь-які прилади й рубильники.

11. При всіх роботах, коли можливе розбризкування їдких речовин (переливання кислот, лугів, або подрібнення чи розтирання в ступках, сплавлення та ін.) необхідно одягати захисні окуляри.

12. Для попередження бурхливого закипання і викиду рідини, яка нагрівається до кипіння, необхідно користуватись "кипільками" (шматочками

подрібненого фарфору або скляні кільки). "Кипілки" забороняється додавати в нагріту до кипіння рідину, їх слід вносити тільки в холодну рідину.

13. Під час розведення концентрованих кислот, особливо сульфатної, слід лити її у воду, а не навпаки.

14. У разі виникнення непорозумінь стосовно виконання дослідів лабораторної роботи необхідно припинити роботу й звернутися до викладача.

15. На робочому місці категорично забороняється вживати їжу та пити воду. Після закінчення роботи необхідно як слід вимити руки.

16. По закінченню роботи необхідно привести в порядок своє робоче місце.

17. У разі нещасного випадку слід негайно звернутися до викладача.

### **Техніка безпеки при роботі з газовими пальниками**

Під час використання газових пальників, слід пам'ятати, що газ є отруйною і вибухонебезпечною речовиною. Неправильне й неохайне поводження з газовими пальниками може спричинити отруєння, пожежу, вибух. Потрібно спершу запалити сірник, а потім відкрити кран надходження газу. **Слідкуйте за тим, щоб газ не проскочив у середину пальника.** Якщо газ або зникає, або стає подовженим і горіння супроводжується свистінням, то це означає, що горіння відбувається всередині гумової трубки, що може привести до її займання. В цьому випадку негайно закрийте кран, зачекайте, поки пальник охолоне, і лише після цього знову запалюйте його, попередньо зменшивши приток повітря. **В разі появи запаху газу в лабораторії негайно повідомте про це керівника практики, загасіть вогонь, відчиніть двері й вікна, вийдіть з лабораторії!!!**

### **Допомога при термічних і хімічних опіках**

У разі **термічного** опіку (полум'ям пальника або нагрітими предметами) уражене місце необхідно негайно протерти ватою, намоченою етиловим спиртом або розчином перманганату калію. В разі сильного опіку потрібно накласти стерильну пов'язку або накрити обпечене місце чистою тканиною і обов'язково звернутись до лікаря.

Концентровані кислоти (хлоридна, сульфатна, нітратна тощо) та луги (їдкий натр, їдкий калій) при потраплянні на шкіру або в очі можуть завдати дуже тяжкі **хімічні** опіки. При опіках шкіри кислотою уражене місце слід негайно промити великою кількістю води, потім 3–5%-ним розчином питної соди (гідрокарбонатом натрію) і знову ретельно промити водою. При потраплянні кислот або кислотної пари в очі, або до ротової порожнини, треба багаторазово промити їх струменем води, потім розчином питної соди та знову водою. При опіках шкіри їдкими лугами слід добре промити вражене місце водою (до зникнення відчуття слизькості), а потім 3–5% – ним розчином оцтової (або борної) кислоти. В разі опіку очей лугом треба їх промивати під струменем води не менше 15 хвилин і негайно звернутися до лікаря.

## 1.2. Хімічний посуд

В аналітичних лабораторіях найбільш поширене застосування має мірний посуд (мірні конічні колби, бюретки, піпетки, мірні циліндри, стакани й мензурки тощо), який має певні функції та особливості в роботі.

**Мірні колби** (рис. 1) – плоскодонні колби з подовженим, вузьким горлом, на яке нанесена кругова позначка. Об'єм розчину до кругової позначки визначає місткість мірної колби.

На практиці використовують мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1000 мл. Мірні колби застосовують для приготування розчинів точної концентрації з фіксаналів або за точною наважкою речовини, а також для розбавлення розчинів. У мірних колбах **категорично** не дозволяється нагрівати й довгий час зберігати розчини, здійснювати хімічні реакції.

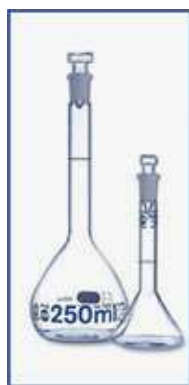
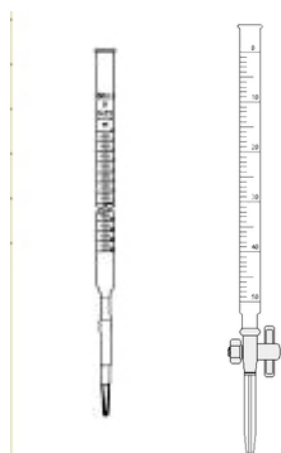


Рис. 1 – Мірні колби

При приготуванні розчину мірну колбу потрібно брати тільки за горло і обов'язково вище позначки, щоб не змінити температуру розчину. Розчин або воду наливають до позначки таким чином, щоб вигнутий меніск рідини торкався позначки своєю нижньою частиною. При цьому позначка колби повинна знаходитися точно на рівні очей.

**Бюретки** (рис. 2) – градуйовані скляні трубки, що мають однаковий діаметр по всій довжині. Вони закріплюються вертикально на лабораторному штативі.



В нижній частині бюретки мають скляний кран або гумову трубку зі скляною кулькою (або затискувачем), які з'єднані зі скляним капіляром для витоку розчину. Бюретки призначені для титрування або для вимірювання невеликих об'ємів розчинів у серійних аналізах. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25, 50 мл з ціною поділки 0,1 мл. Таким чином, можна за допомогою бюретки виміряти об'єм з точністю до 0,03 мл, умовно поділяючи одну поділку бюретки на три частини.

Рис. 2 – Бюретки

### **Правила користування бюретками:**

1) бюретку влаштовують у штативі чітко вертикально за допомогою металевих лапок і спеціальних затискувачів;

2) перед початком роботи бюретку через лійку двічі – промивають дистильованою водою, потім – робочим розчином, яким будуть титрувати, і тільки потім заповнюють робочим розчином до нульової позначки, контролюючи, щоб не було бульбашок повітря в скляному капілярі;

3) розчин з бюретки при титруванні додавати краплями, не допускаючи витікання струменем. Розчин у колбі, що титрують, обов'язково ретельно перемішувати;

4) при всіх відліках за бюреткою очі спостерігача повинні розташовуватися чітко на рівні меніска рідини.

**Піпетки** – скляні трубки з розширенням у середній частині – «піпетки з кулькою – піпетки Мора» (рис. 3 а). У верхній частині піпетки є одна кругова позначка, яка визначає її місткість (10, 25, 50, 100 мл), а її нижня частина витягнута



*а*



*б*

в капіляр («носик» піпетки). Піпетка такої форми призначена для точного відбору проб розчинів певного об'єму (аліквот).

Рис. 3 – Піпетки:

*а – піпетка Мора; б – градуйована піпетка*

У лабораторній практиці застосовують також **градуйовані піпетки** (рис. 3 б). Це градуйовані циліндричні скляні трубки з відтягнутим кінцем, які мають різні значення ціни поділки. Такі піпетки використовують, як правило, для допоміжних операцій

### **Правила користування піпетками:**

1) піпетка повинна бути чистою;

2) носик піпетку занурюють у стаканчик з розчином і всмоктують його за допомогою резинової груші;



3) як тільки розчин у піпетці підніметься вище позначки, грушу швидко від'єднують від піпетки й швидко затуляють верхній отвір піпетки вказівним пальцем;

4) тримаючи вертикально над стаканчиком піпетку, її встановлюють таким чином, щоб позначка піпетки знаходилася на рівні очей, трохи послаблюють тиск вказівного пальця, щоб розчин почав поступово витікати в стаканчик доти, доки нижній меніск розчину не торкнеться позначки, після чого припиняють витікання розчину;

5) вводять носик піпетки до колби або склянки, куди потрібно перенести порцію розчину (не торкаючись стінок посудини) і зливають розчин;

6) при зливанні всього розчину категорично **не дозволяється** видувати з кінчика піпетки утримувану капілярними силами краплю розчину, тому що піпетка градуйована на вільний злив. Після того, як розчин стече з піпетки, торкаються піпеткою до горла колби (склянки) і ще 5–10 сек. чекають.

**Конічні колби** (рис. 4) – плоскодонні конічні колби місткістю 200–500 мл. Ці колби завжди використовують при титруванні. В них вміщують піпеткою певний об'єм проб води або інших розчинів.



Рис. 4 – Конічні колби

**Мірні градуйовані циліндри** (рис.5) й **мензурки** (рис.6) використовуються

для грубого відмірювання об'єму рідини, існують різної ємкості: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 1000 і 2000 мл.



Рис. 5 – Мірні циліндри



Рис. 6 – Мензурка

**Хімічні стакани** (рис. 7) бувають різної ємкості ( від 50 до 1000 мл), їх використовують для допоміжних робіт з водними розчинами й органічними рідинами.

**Крапельниці** (рис. 8) використовують для дозування індикаторів і повільного додавання реагенту до реакційної суміші.

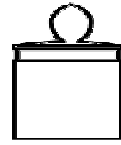


Рис. 7 – Хімічні стакани

Рис. 8 – Крапельниця

Рис. 9 – Бюкс

Рис.10 – Лійка

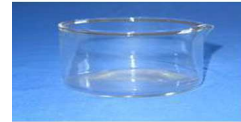
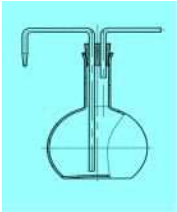


Рис. 11– Промивалка

Рис. 12– Ексикатор

Рис.13– Кристалізатор

**Бюкс** – стаканчик з притертою пробкою (рис. 9) використовують для зважування, висушування і зберігання речовин.

**Лійка лабораторна** (рис. 10) використовують для переливання рідин або їх фільтрування крізь паперові фільтри.

**Промивалка** (рис.11) призначена для промивання осадів, посуду й приготування розчинів. **Ексикатор** (рис.12) - посуд, у якому підтримують певну вологість повітря (звичайно близьку до нуля), виготовлений з товстого скла. Використовують для повільного висушування за кімнатної температури й зберігання гігроскопічних сполук.

**Кристалізатор** (рис. 13) – тонкостінний плоскодонний скляний посуд для перекристалізації речовин; застосовують у лабораторній практиці.

### Миття хімічного посуду

Хімічний посуд перед проведенням дослідів обов'язково необхідно ретельно вимити. **Посуд вважається чистим, якщо після виливання з нього води на внутрішній поверхні посуду не залишається крапель.**

Новий або мало забруднений посуд достатньо вимити водою з додаванням до неї будь-якого миючого засобу, промити декілька разів водопровідною водою і ополоснути дистильованою водою.

Для миття забрудненого скляного посуду використовують наступні миючі засоби:

1. **Розчин соди  $Na_2CO_3$** . Рекомендують використовувати гарячий 30–40 % розчин  $Na_2CO_3$ . Після миття посуд промивають декілька разів водопровідною і ополіскують дистильованою водою.

2. *Хромово суміш* – дуже ефективний миючий розчин. Рецептів приготування хромової суміші багато, наприклад: дихромат калію – 60 г, концентрована сульфатна кислота 80 мл, вода – 270 мл). Забруднений посуд заповнюють на 1/3–1/4 хромовою сумішшю, обертальними рухами змочують усі стінки посуду, залишають стояти 1–2 хв. Після чого зливають хромову суміш назад у склянку (*ні в якому разі не у водопровідну раковину!*), посуд дуже ретельно промивають водопровідною водою, а потім 2—3 рази ополіскують дистильованою.

Сушити скляний посуд потрібно не завжди. Вимитий посуд часто достатньо перевернути до гори дном і дати воді збігти. Хімічний посуд ніколи не витирають рушником зсередини. В разі потреби висушування скляного посуду, це роблять у сушильній шафі (**окрім мірного посуду, котрий забороняється висушувати нагріванням**). Використовувати висушений в шафі посуд можна тільки після повного його остигання і прийняття температури приміщення.

## Лабораторна робота № 2

### *Відбір, зберігання і транспортування проб води*

Правильний відбір проби води для лабораторного аналізу та її транспортування до лабораторії мають важливе значення. Помилки, які можуть виникнути внаслідок неправильного відбору й транспортуванні проб, неможливо виправити нічим.

#### **Головні умови відбору проб:**

- проба або серія проб, відібраних для аналізу, повинна бути характерною для даного природного об'єкта в місці їх відбору;
- відбір проб, їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст інгредієнта або групи інгредієнтів, які визначають;
- об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих аналітичних визначень.

#### **Види проб і техніка їх відбору**

Розрізняють **прості й змішані** проби. *Прості проби* характеризують якість води в певному пункті відбору, відбирають у визначений час у необхідному об'ємі.

У *змішаних пробах* об'єднують кілька простих проб з метою оцінки якості води за певний період часу або певної ділянки досліджуваного об'єкта.

Залежно від мети дослідження вдаються до разового або регулярного відбору проб.

*Разовий відбір проб* застосовують, якщо: вимірювані параметри неістотно змінюються в просторі (глибина, акваторія водоймища) і в часі; закономірності зміни визначуваних параметрів попередньо відомі; необхідні лише найзагальніші уявлення про якість води у водоймищі.

*Регулярний відбір* означає, що кожен пробу відбирають у часовій і просторовій взаємозалежності з іншими.

### **Посуд для відбору проб води**

Проби відбирають у хімічно чистий посуд з притертими пробками (допускаються коркові й поліетиленові пробки), виготовлений з міцного, безкольорового хімічно-стійкого скла або в поліетиленовий посуд, дозволений для контакту з питною водою. Для відбору проб з великих глибин використовують спеціальні прилади–батометри.

### **Загальні вимоги до відбору проб води з природних джерел водопостачання**

1. Відбір, транспортування і зберігання проб води, які відібрані з джерел водопостачання, здійснюють відповідно до вимог ГОСТ 4979–49.

2. Для відбору проб води на повний аналіз беруть бутель місткістю 5л з притертою пробкою (дозволяється бутель з корковою пробкою). Для скороченого аналізу беруть бутель місткістю 2л.

3. Місце відбирання проби води визначають залежно від характеру вододжерела та цілей дослідження.

3.1. При використанні відкритого водойму для проєктованого централізованого водопостачання проба повинна відбиратися в тому місці водойми і на тій глибині, які помічені для майбутнього води для водопроводу.

3.2. При існуючому водозабірї її беруть безпосередньо з водоприймального отвору.

3.3. При використанні водопостачання, що проєктується з підземних джерел, її беруть з того водоносного горизонту, з якого намічається майбутній водозабір.

3.4. При відборі води з заново спорудженої свердловини при відсутності постійного зливу води пробу потрібно відбирати після безперервної відкачки і не раніше, ніж у трьох контрольних пробах, взятих під час відкачування з проміжками не менше однієї години.

3.5. При діючому водозабірї з підземного джерела пробу потрібно відбирати з того джерела, яке використовують для водопостачання. За наявності декількох свердловин проби беруть з кожної. Її відбирають у часи максимального витрачання води.

4. Перед відбором проби бутель не менше двох разів ополіскують водою, що підлягає дослідженню.

5. Пробу води з наміченої глибини відкритої водойми відбирають батометром. Дозволяється відбір проб води бутлем, пробку з якого виймають з наміченої глибини за допомогою шнура. Пробу води з невеликої глибини відбирають жердиною з прикріпленням до неї бутлем.

6. Бутель наповнюють водою до верху. Перед закриттям бутля пробкою верхній шар води зливають так, щоб під пробкою залишився невеликий проміжок повітря.

7. При відборі проб складають супровідний документ, що містить необхідні відомості за формою ГОСТ 24481-80. Документ прикладають у копії до аналізу.

8. Для доставки бутля з водою упаковують у ящик або корзину.

9. Якщо час, необхідний для доставки води, перевищує 5 годин, то повинні бути вжиті заходи проти нагрівання або замерзання проб.

10. Доставлену воду слід піддавати дослідженню в день відбору проби. У випадку неможливості дослідження води в день відбору її зберігають у холодильнику для незабрудненої води – 72 год., для малозабрудненої – 48 год. Протривалість зберігання води роблять спеціальну позначку в протоколі аналізу.

### **Відбір проб питної води з водопроводу**

1. Відбір, транспортування та зберігання проб води, яку подають централізованими системами господарського водопостачання, і водопроводами, що подають воду одночасно для господарсько-питних і виробничих цілей, здійснюють відповідно до вимог ГОСТ 24481-80.

2. Об'єм проби встановлюється залежно від наявності певних інгредієнтів і вказаний у відповідному стандарті на метод аналізу та в обов'язковому додатку.

**3. Відбір проби проводять після спуску води протягом не менше 15 хв. при повністю відкритому крані.**

4. Перед відбором проби посуд не менше двох разів ополіскують водою, що підлягає дослідженню.

5. Посуд заповнюють водою до верху. Перед закриттям посуду пробкою верхній шар заливають так, щоб під пробкою залишився проміжок повітря об'ємом 5-10 см<sup>3</sup>. У загальний посуд відбирають пробу на аналіз тільки тих інгредієнтів, що мають тотожні умови консервування і зберігання.

**6. Визначення залишкового хлору, озону, смаку й запаху (без нагрівання) проводять на місці.**

7. Для доставки в лабораторію посуд з пробками пакують у тару, що забезпечує зберігання і охороняє від різких перепадів температури.

8. Вода повинна підлягати дослідженню в день відбору. Якщо це неможливо, відібрані проби вміщують для зберігання в холодильник і консервують. Засоби консервування та умови зберігання зазначені у відповідних стандартах.

**9. Термін зберігання проб і виконання аналізу не повинен перевищувати 48 годин з моменту відбору.**

#### **Відбір проб води у водосховищах, озерах, ставках**

Проби води відбирають на стаціонарних точках, розміщених по акваторії і, як правило, на двох глибинах — біля поверхні (0,2—0,5 м) та біля дна (0,5 м). На проміжних глибинах проби відбирають залежно від термічної стратифікації та при спеціальних дослідженнях.

#### **Відбір проб води в річках і струмках**

Проби води в річках потрібно брати на струмені потоку на глибині 0,2 – 0,5 м від поверхні. Якщо річка дуже глибока, то пробу беруть з кількох горизонтів, що дає можливість відобразити середній склад води. Брати в глибоких річках одну пробу, яка відображала б середній склад води кількох горизонтів, не дозволяється. Якщо ширина річки більша 200 м, то пробу води слід брати не менше, ніж у трьох пунктах: дві біля берегів і одну на стрижені річки.

#### **Відбір проб води з криниць**

Якщо в криниці є насос, то воду відкачують протягом 15 хв. і лише після цього беруть пробу. Якщо насоса немає, то пробу беруть з середньої частини водяного стовпа.

#### **Реєстрація, зберігання і транспортування проб води**

1. На відібрану пробу складають супровідний документ (акт, паспорт), в якому має бути наведена така інформація:

- номер посуду;
- назва проби, мета відбору;
- вид проби (разова або об'єднана) з зазначенням способу осереднення;
- спосіб відбору;
- пункт і місце відбору;
- дані про обробку проби (фільтрування, відстоювання, консервування);
- дата, час і відомості про особу (осіб), яка відбрала пробу.

2. Дозволяється вносити в паспорт додаткові відомості, що роз'яснюють і доповнюють попередні дані, в тому числі:

- витрати води в місці відбору на момент відбору;
- показники складу та властивостей, що визначені на місці чи точці відбору;
- органолептичні показники та інші.

3. Зберігати пробу лише в разі неможливості проведення аналізу зразу після відбору. При цьому необхідно врахувати можливі зміни в складі проби.

Для збільшення строку зберігання проби консервують з урахуванням таких вимог:

- консерванти даного компоненту або групи показників не повинні змінювати показників;
- метод консервування проби має бути узгоджений з методикою визначення відповідних показників;
- конкретні засоби консервування і терміни зберігання приймають у відповідності з методикою виконання вимірювань.

### **Лабораторна робота № 3**

#### ***Визначення органолептичних показників якості води (запах, смак, кольоровість, каламутність)***

##### ***3.1. Органолептичний метод визначення запаху води***

##### **3.1. 1. Робота в лабораторії**

###### **Посуд:**

1. Колба плоскодонна з притертою пробкою місткістю 250-350 мл.
2. Скло годинникове.
3. Баня водяна.

**Сутність методу визначення запаху води.** Характер та інтенсивність запаху визначають органолептичним методом. Характер запаху води визначають відчуттям сприйнятого запаху (землистий, хлорний, нафтопродуктів тощо).

###### **Методика визначення**

Запах питної води визначають відповідно до **ГОСТ 3351-74**. Проби води відбирають відповідно до ГОСТ 24481-80 об'ємами не менше 500 мл. Проби не консервують і визначення проводять не пізніше, ніж через 2 години після відбору.

Визначення запаху води здійснюють при температурі  $20^{\circ}$  і  $60^{\circ}$  С .

При  $20^{\circ}$  С в колбу з притертою пробкою місткістю 250–350 мл вміщують 100 мл води, яку досліджують. Колбу закривають пробкою і кілька разів перемішують обертальними рухами, після чого колбу відкривають і визначають характер та інтенсивність запаху .

Для визначення запаху при  $60^{\circ}$  С у колбу на 250–350 мл вміщують 100 мл води, закривають годинниковим склом і нагрівають на водяній бані до  $50 - 60^{\circ}$  С , перемішують воду і, зсунувши скло вбік, швидко визначають характер і інтенсивність запаху.

Інтенсивність запаху води, визначають при  $20$  і  $60^{\circ}$  С і оцінюють за п'ятибальною шкалою, згідно з вимогами табл.3.1.

**Таблиця 3.1 – Інтенсивність запаху**

<b>Інтенсивність запаху</b>	<b>Характер виявленого запаху</b>	<b>Оцінка інтенсивності запаху, бал</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Без запаху	Відсутність запаху	0
Дуже слабкий	Запах не відчувається споживачем, але виявляється при лабораторному дослідженні	1
Слабкий	Запах помічається споживачем, якщо звернути на це його увагу	2
Помітний	Запах легко помічається і викликає несхвальний відгук про воду	3
Виразний	Запах звертає на себе увагу і примушує утриматися від пиття	4
Дуже сильний	Запах настільки сильний, що робить воду непридатною для використання	5

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 запах питної води повинен бути не більше 2 балів.*

### **3.2. Органолептичний метод визначення смаку води**

**Сутність методу визначення смаку води.** Характер та інтенсивність смаку й присмаку води встановлюють органолептичним методом. Розрізняють чотири основних види смаку: солоний, кислий, солодкий, гіркий. Всі інші види смакових відчуттів називаються присмаками, наприклад хлорний, рибний, металевий тощо. Кількісну оцінку запаху, смаку й присмаку води проводять за п'ятибальною шкалою, згідно з **ГОСТ 3351-74**. *Слід зауважити, що дослідження води на смак можливо тільки для вод бактеріологічно нешкідливих і нетоксичних. У сумнівних випадках воду слід прокип'ятити, охолодити до 15–20°C і тільки потім пробувати на смак.*

Для визначення смаку досліджуваної води її набирають у рот малими порціями, не проковтуючи, і затримують у роті 3–5 сек. Інтенсивність смаку й присмаку визначають при 20°C і оцінюють за п'ятибальною системою, згідно з вимогами табл. 3.2.



**Таблиця 3.2 – Інтенсивність смаку й присмаку**

Інтенсивність смаку й присмаку	Характер смаку й присмаку	Оцінка інтенсивності смаку й присмаку, бал
1	2	3
Немає	Смак і присмак не відчуються	0
Дуже слабкий	Смак і присмак не відчуються споживачем, але виявляються при лабораторному дослідженні	1
Слабкий	Смак і присмак помічаються споживачем, якщо звернути на це його увагу	2
Помітний	Смак і присмак легко помічаються і викликають несхвальний відгук про воду	3
Виразний	Смак і присмак звертають на себе увагу і примушують утриматися від пиття	4
Дуже сильний	Смак і присмак настільки сильні, що роблять воду непридатною для вживання	5

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 смак питної води повинен бути не більше 2 балів.*

### **3.3. Визначення кольоровості питної води**

#### **3.3.1. Робота в лабораторії**

##### **Прилади, посуд і реактиви:**

1. Фотоелектроколориметр ФЕК-72 з синім світлофільтром ( $\lambda = 413 \text{ нм}$ ).
2. Кювети товщиною 5-10 см.
3. Циліндр Несслера місткістю 100 мл – 12 шт.
4. Фільтр мембранний №4.
5. Піпетки мірні, ємкістю 1, 5, 10  $\text{см}^3$ .
6. Головний стандартний розчин  $K_2Cr_2O_7$  і  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (розчин № 1) – готують розчиненням 0,0875 г двохромовоокислого калію ( $K_2Cr_2O_7$ ), 2,0 г сульфату кобальту ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ) і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти ( $\rho = 1,84 \text{ г} / \text{см}^3$ ) в дистильованій воді з доведенням об'єму розчину до 1 л. Такий розчин відповідає кольоровості  $500^\circ$ .
7. Розведений розчин  $H_2SO_4$  (розчин № 2) - готують розчиненням 1 мл концентрованої сульфатної кислоти ( $\rho = 1,84 \text{ г} / \text{см}^3$ ) в дистильованій воді і доведенням об'єму розчину до 1 л. Такий розчин відповідає кольоровості  $0^\circ$ .

**Кольоровість води** зумовлена, головним чином, розчиненими гуміновими речовинами, колоїдними сполуками заліза, масовим розвитком водоростей.. Кольоровість води можна визначити двома методами – візуальним (за дихроматно - кобальтовою шкалою) або фотометричним.

### 3.3.2. Методика візуального визначення кольоровості за дихроматно - кобальтовою шкалою

**Сутність методу.** Кольоровість визначають шляхом візуального порівняння відтінку кольору проби води з кольором штучних стандартів – дихроматно-кобальтовою шкалою, що імітує кольоровість води. Кольоровість вимірюють у градусах, згідно з **ГОСТ 3351–74**. Проби води відбирають відповідно до ГОСТ 24481-80.

- 1. Приготування шкали кольоровості** – в циліндрах Несслера місткістю 100 мл зливають і перемішують робочі розчини №1 і №2 у співвідношеннях, що вказані в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Об'єм розчину №1, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Об'єм розчину №2, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градуси кольоровості	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Розчин у кожному циліндрі відповідає визначеному градусу кольоровості. *Шкалу кольоровості можна зберігати в темному місці 2-3 місяця, після чого її замінюють.*

- 2. Визначення кольоровості досліджуємої води.** В циліндр Несслера відміряють 100 мл досліджуємої, при необхідності профільтрованої крізь мембранний фільтр № 4 природної води, ставлять циліндр на аркуш білого паперу і шляхом порівняння кольору проби води з кольором розчину стандартної шкали певного градусу кольоровості, знаходять тотожні забарвлення. Порівнювати забарвлення необхідно дивлячись зверху. Якщо проба має кольоровість вище за 70°, її розводять дистильованою водою в певному співвідношенні до одержання забарвлення води, яке співпадає з забарвленням якогось розчину шкали кольоровості. Отриманий результат множать на число, що відповідає величині розведення.

### 3.3.3. Фотометричний метод визначення кольоровості води

Метод базується на використанні закону Бугера-Ламберта-Бера, який описує зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь забарвлений розчин:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c \ell}, \quad (3.1)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;

$I$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар поглинаючої речовини;

$\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинції, л/моль·см, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури і не залежить від концентрації;

$C$  – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

$\ell$  – товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (3.1) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C \ell. \quad (3.2)$$

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням** ( $T$ ) і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у долях}) \quad \text{або} \quad \tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (\text{у відсотках}). \quad (3.3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною** ( $D$ ) і розраховується як

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (3.4)$$

Беручи до уваги рівняння (3.2) і (3.4) отримуємо рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера у формі, що придатна для практичного застосування

$$D = \epsilon C \ell. \quad (3.5)$$

**Закон Бугера-Ламберта-Бера: оптична густина розчину з певною товщиною поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації речовини в розчині.**

Графічно залежність  $D$  від  $C$  має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Таким чином, вимірюючи оптичну густина розчину, можна визначити концентрацію забарвленої речовини, а отже й кольоровість його розчину.

## **Методика фотометричного визначення кольоровості води**

### **1. Побудова градуйованого графіка**

В якості стандартних розчинів з відомою кольоровістю використовують розчини шкали кольоровості (див. табл. 3.3). Спочатку визначають оптичну густина кожного розчину за шкалою кольоровості (відносно кювети з дистильованою водою) за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-72. Для цього використовують кювети з товщиною поглинаючого світло шару розчину 5–10 см і синій світлофільтр ( $\lambda = 413$  нм). За одержаними значеннями оптичних густин  $D$  розчинів шкали кольоровості і відповідних їм градусам кольоровості будують градуйований графік.

## 2. Вимірювання оптичної густини досліджуваної води

Воду, що досліджують, при необхідності фільтрують крізь мембранний фільтр №4. Після чого вимірюють оптичну густину фільтрату за тих же умов, що і стандартних розчинів.

За градуїованим графіком визначають кольоровість досліджуємої води.

*Згідно до ДСанПіН 2.2.4-171-10 кольоровість питної води повинна бути не більше за 20<sup>0</sup>.*

### 3.4. Визначення каламутності води

#### 3.4.1. Робота в лабораторії

##### Прилади, посуд і реактиви:

1. Фотоелектроколориметр ФЕК- 72 з зеленим світлофільтром ( $\lambda = 530$  нм).
2. Кювети з товщиною 5-10 см.
3. Піпетки мірні місткістю 1,5,10,25 і 100 мл .
4. Циліндр мірний місткістю 100 мл – 12 шт.
5. Каолін збагачений для парфумерної промисловості ( ГОСТ 21285), або для кабельної промисловості (ГОСТ 21288).
6. Пірофосфат калію  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  або натрію  $Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$
7. Насичений розчин хлорної ртуті  $HgCl_2$  .

##### Загальні відомості

Каламутність води зумовлюється наявністю в ній завислих частинок піску, глини, органічних і неорганічних колоїдних речовин, фіто – і зоопланктону. Причиною каламутності є мули, гідроксиди алюмінію та заліза, силіцієва кислота, планктони тощо. Каламутність води визначають згідно з **ГОСТ 3351-74** не пізніше, ніж через 24 години після відбору проби. Проби води відбирають за ГОСТ 24481-80.

Сутність **методу**. Каламутність води визначають фотометричним методом шляхом порівняння каламутності проби води, яку досліджують з каламутністю робочих стандартних суспензій. Метод базується на можливості використання закону Бугера-Ламберта-Бера для безкольорових суспензій або білих золів, коли зменшення інтенсивності світла, яке пройшло, обумовлено домінуючим впливом опалесценції (світлорозсіювання) від завислих часток, тоді як у кольорових розчинах домінуючий вплив має поглинання світла. Пристосованість закону Бугера-Ламберта-Бера для безкольорових суспензій перевіряють графічно: залежність оптичної густини від концентрації завислих речовин повинна бути лінійною.

Фотометричний метод використовують лише при концентрації зависей менших за 100 мг/л, при більшому вмісті їх визначають гравіметричним методом,

фільтруючи воду крізь беззольні паперові фільтри "синя стрічка" або мембранні фільтри.

## Методика визначення

### 1. Приготування головної стандартної суспензії каоліну

25–30 г каоліну ретельно збовтують з 3–4 дм<sup>3</sup> дистильованої води і залишають стояти на

24 год. Через 24 год. сифоном відбирають рідину, яка не освітлилася (суспензія каоліну). До каоліну, що залишився, доливають воду, збовтують і залишають стояти ще 24 год., після чого сифоном знову відбирають рідину, що не освітлилася. Цю операцію повторюють тричі, кожен раз приєднуючи чергову порцію відібраної неосвітленої суспензії до попередніх. Накопичену таким чином суспензію ретельно збовтують і залишають вистояватися ще 3 дні, після чого рідину зливають. До утвореного осаду додають 100 см<sup>3</sup> дистильованої води, збовтують і отримують основну стандартну суспензію каоліну.

Концентрацію головної суспензії каоліну визначають ваговим методом (не менше, ніж у двох паралельних пробах) : 5 см<sup>3</sup> суспензії вміщують у тигель, маса якого попередньо була доведена до постійної ваги, висушують при температурі 105<sup>0</sup>С до постійної ваги , зважують і розраховують вміст каоліну в 1 дм<sup>3</sup> суспензії. Вміст каоліну в суспензії повинен бути близьким до 4 г/дм<sup>3</sup>.

Далі отриману суспензію стабілізують пірофосфатом калію або натрію (200 мг на 1 дм<sup>3</sup>) і консервують насиченим розчином хлорної ртуті (1 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup>) .

Головна стандартна суспензія придатна для використання 6 міс.

### 2. Приготування робочих стандартних суспензій каоліну

#### а) приготування вихідної стандартної суспензії

З головної стандартної суспензії каоліну (*перед початком приготування розчину обов'язково збовтати!*) готують **вихідний** стандартний розчин, який містить 100 мг/дм<sup>3</sup> каоліну.

#### б) приготування робочих суспензій

З вихідного стандартного розчину (100 мг/дм<sup>3</sup> ) готують робочі суспензії наступних концентрацій: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0 мг/дм<sup>3</sup>. В табл.3.4 наведені співвідношення,

в яких змішується вихідний стандартний розчин суспензії з водою.

Таблиця 3.4

Об'єм вихідної стандартної суспензії, дм <sup>3</sup>	1	2	3	4	5	10	15	20	50
Об'єм води, дм <sup>3</sup>	999	998	997	996	995	990	985	980	950
Каламутність робочої стандартної суспензії, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0

Усі робочі суспензії консервують, додаючи 1 мл насиченого розчину сулеми ( $HgCl_2$ ) на 1 л суспензії.

**Вихідний і робочі розчини суспензії готують на бідистильованій воді і зберігають не більше доби.**

### **3. Побудова градуовального графіку**

Градуовальний графік будують для робочих розчинів суспензій. Визначають оптичну густину кожної робочої суспензії за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-72 М, для чого використовують кювети з товщиною поглинаючого світло шару суспензії 5–10 см і зелений світлофільтр ( $\lambda = 530$  нм). Контрольною рідиною є дистильована вода. Отримані значення оптичної густини  $D$  робочих суспензій і відповідні їм каламутності (мг/л) використовують для побудови градуовального графіка.

### **4. Вимірювання поглинання світла досліджуваної води**

Оптичну густину природної, ретельно збовтаної проби води вимірюють у зеленій частині спектру ( $\lambda = 530$  нм), у кюветі з товщиною поглинаючого світло шару розчину 5–10 см. Якщо кольоровість проби води за дихроматно–кобальтовою шкалою менша за  $10^0$ , то контрольною рідиною може бути бідистильована вода. Якщо кольоровість проби води вища за  $10^0$ , то контрольною рідиною може бути досліджувана вода, з якої вилучені завислі речовини шляхом фільтрування крізь мембранний фільтр №4.

Каламутність природної води в мг/л визначають за градуовальним графіком.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 каламутність питної води повинна бути  $\leq 0,58$  мг/л (нефелометричний метод).**

## **Лабораторна робота 4**

### **Визначення рН води потенціометричним методом**

#### **4.1. Самостійна підготовка**

##### **Проробити такі питання:**

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки і переваги?
2. Поясніть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.
3. Як готують електрод до роботи?
4. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
5. Напишіть схему гальванічного елемента, що застосовують для вимірювання рН?

б. Яка будова хлорсрібного електроду? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

### Загальні положення потенціометричного методу

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині іонів водню, є величина

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} \quad (4.1)$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого іону  $a_{H^+}$  (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване "інструментальне" значення рН, яке умовно теж знаходять як

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (4.2)$$

Визначення рН розчинів здійснюють **потенціометричним методом**, який ґрунтується на вимірюванні електрорушійної сили (Е) гальванічного елемента, складеного з **індикаторного електрода**, потенціал якого є функцією концентрації іонів водню в розчині, і **електрода порівняння**, який має сталий і добре відтворюваний потенціал. Величина Е залежить від концентрації іонів  $H^+$  у розчині.

На сьогодні найбільш поширеним електродом порівняння є **хлорсрібний електрод**, а індикаторним – **скляний іон-селективний електрод (ІСЕ)**.

Скляний іон-селективний електрод виготовляють зі спеціального сорту електропровідного скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином  $HCl$  з концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлорсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 4.1).

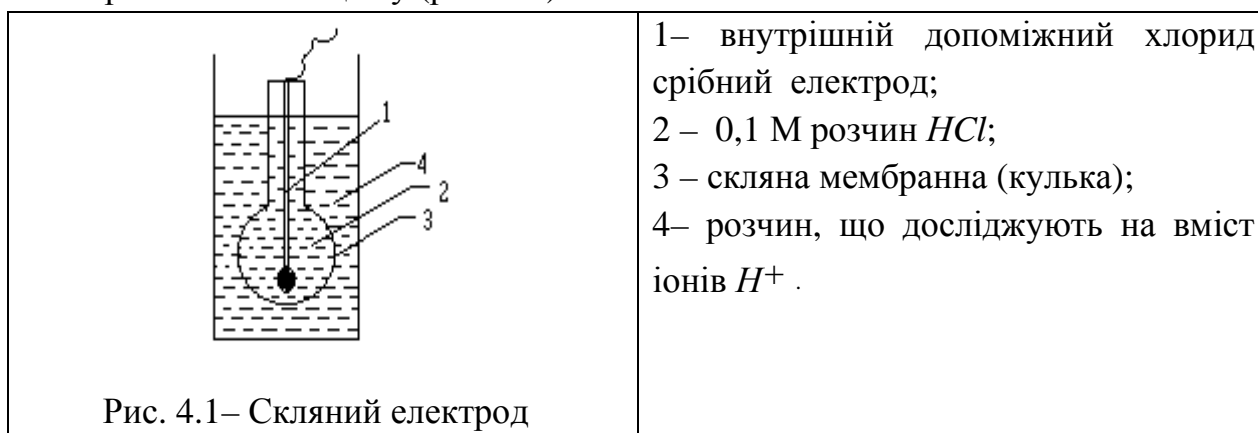


Рис. 4.1– Скляний електрод

Схематично будова зображеного на рис. 4.1 скляного електрода має вигляд  $Ag, AgCl|HCl (C=0,1 \text{ моль/л})| \text{скло} | H^+$  (досліджуваний розчин).

Потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності іонів водню зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi_{\text{скл}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}; \quad (4.3)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi_{\text{скл}}^0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}; \quad (4.4)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi_{\text{скл}}^0 - \theta \text{pH}, \quad (4.5)$$

де  $\varphi_{\text{скл}}$  – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

$\varphi_{\text{скл}}^0$  – певна стала, В. Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла й типом внутрішнього електрода;

$$\theta = \frac{2,3RT}{F} - \text{крутизна електродної функції. За умов } T=298\text{K, } \theta=0,059 \text{ В.}$$

Рівняння (4.3) – (4.5) – це рівняння прямих у координатах  $\varphi_{\text{скл}}$  від  $\lg a_{\text{H}^+}$  або від рН. Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, зумовлена сортом скла. В сильно кислих і сильно лужних розчинах спостерігається відхилення від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) – рис.4. 2. Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлорсрібного електродів і експериментально вимірюють його електрорушійну силу (E) в буферних розчинах з відомим значенням рН.

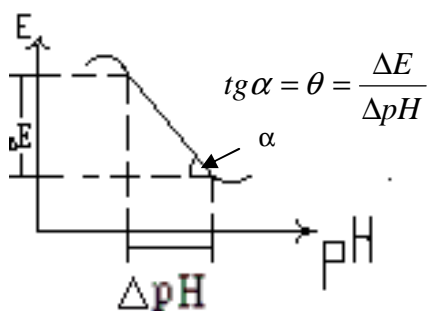
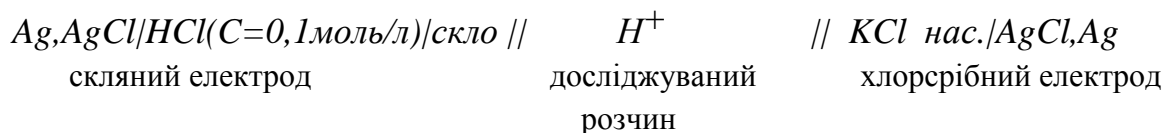


Рис. 4.2

Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони здатні залишатися сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд





Електрорушійна сила такого елемента (Е) визначається як різниця потенціалів хлоридсрібного  $\varphi_{x.c}$  і скляного  $\varphi_{скл}$  електродів:

$$E = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 - \theta \lg a_{H^+} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 + \theta pH$$

$$E = \text{const} + \theta pH . \quad (4.6)$$

Згідно з (4.6) Е лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції  $\theta$  (див. рис. 4.2):

$$\text{tg } \alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta pH} . \quad (4.7)$$

## 4.2. Експериментальна частина

### *Реагенти, посуд і апаратура*

1. Іономер І-160 М.
2. Скляний електрод ЕСЛ–43-07.
3. Хлоридсрібний електрод ЕВЛ–1М3.1

*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з правилами, наведеними в паспортах до електродів.*

4. Буферні розчини– стандарт титри:

– 0,05 *m* розчин гідрофталату калію ( $KHC_8H_4O_4$ ), **pH= 4,01**;

– 0,025 *m* розчин дигідрофосфату калію та 0,025 *m* розчин гідрофосфату натрію ( $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ ), **pH=6,86**;

– 0,01 *m* розчин тетраборату натрію ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), **pH=9,18**.

*Готувати буферні розчини необхідно на звільненій від вуглекислоти дистильованій воді. Буферні розчини зберігають у герметичному скляному або поліетиленовому посуді. Термін зберігання фосфатного буферу – 2 міс., решти – 3 міс.*

5. Стаканчик місткістю 100 мл.
6. Хлорид калію, хч, насичений розчин.
7. Кислота хлоридна, 0,1М розчин.

### **Мета роботи:**

1. Освоїти принципи й техніку прямих потенціометричних визначень і роботу зі скляним електродом.

2. Визначити *pH* проб води за допомогою іономіри лабораторного І -160 М.

Лабораторний іономір І-160 М призначений для прямого і непрямого потенціометричного вимірювання активності іонів водню (*pX*), активності й концентрації інших одновалентних

і двовалентних аніонів і катіонів ( $pX$ ), окисно-відновних потенціалів ( $Eh$ ) і температури у водних розчинах з поданням результатів у цифровій формі й у вигляді аналогового сигналу напруги постійного струму. За допомогою цього іономіру, використовуючи різні іон-селективні електроди, можна визначати вміст багатьох іонів, наприклад  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  тощо.

При визначенні рН досліджуваної води прямою потенціометрією, за допомогою іономеру І-160 М можна діяти двома способами:

1. Для декількох буферних розчинів з відомими значеннями рН вимірюють  $E$  і будують градувальний графік у координатах  $E$ – рН. Далі вимірюють  $E$  проби води, що аналізують, і за градувальним графіком знаходять рН.

2. При масових визначеннях достатньо надійно відкалібрувати прилад за двома буферними розчинами з відомими значеннями рН і потім одразу визначити рН досліджуваної води.

*Визначення рН води проводять одразу після відбору проби для запобігання хімічних*

*і біохімічних процесів, що можуть привести до суттєвої зміни рН води.*

Для визначення рН використовують гальванічний елемент, який складають з індикаторного скляного електрода (ЕСЛ –43–07), потенціал якого є функцією концентрації іонів  $H^+$  у розчині, та електрода порівняння (хлоридсрібний ЕВЛ-1МЗ.1), потенціал якого є сталим і не залежить від концентрації іонів  $H^+$ .

### **Порядок роботи на іономірі при визначенні рН**

1. Перед початком роботи прилад необхідно ввімкнути й прогріти протягом 30 хв.

2. Для проведення вимірів вимірювальний (скляний) і допоміжний (хлорсрібний) електроди встановити на штатив і підключити відповідно до гнізд «ИЗМ.» і «ВСП.» приладу.

3. **Вибір каналу вимірювання** (іономір має 9 каналів). Натисканням кнопок ◀ або ▶ встановити курсор на цифру, що позначає номер каналу. Кнопками ▲ або ▼ вибрати номер каналу. Натиснути кнопку «ВВОД».

4. Робота в режимі «УСТАНОВКА»:

4.1. Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати режим «УСТАНОВКА», натиснути кнопку «ВВОД». У режимі «УСТАНОВКА» необхідно:

4.1.1. Вибрати «Вид ионов» ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$  тощо). При вимірюванні рН слід вибрати  $H^+$ . Після вибору натисніть кнопку «ВВОД».

4.1.2. Вибрати одиниці вимірювання «Размерность» (рХ). Після вибору натисніть кнопку «ВВОД».

4.1.3. Перевірити **координати ізопотенціальної точки** скляного електрода ( $pH_i$  і  $E_i$ ). На дисплеї для електроду ЕСЛ-43-07 повинні з'явитися координати ізопотенціальної точки:  $pH_i = 7$ ;  $E_i = -25$  мВ. Допустима похибка відхилення  $pH$  в ізопотенціальній точці  $\Delta pH = \pm 0,3$  і  $E = \pm 25$  мВ.

Після перевірки значень координат ізопотенціальної точки натисніть кнопку **«ВВОД»**.

## 5. Робота в режимі **«НАСТРОЙКА»**

5.1. Натисканням кнопки «Режим» вибрати режим **«НАСТРОЙКА»** і натиснути кнопку **«ВВОД»**.

*Для настройки використовують 3 контрольних буферних розчина з відомими значеннями  $pH$ . При цьому доцільно вибирати буферні розчини таким чином, щоб з  $pH$ , близьким до  $pH$  досліджуваної води. Перед кожним занурюванням електродів у буферний розчин або пробу води обов'язково необхідно робочі частини електродів промити дистильованою водою, а залишки крапель води обережно видалити (без тертя) фільтрувальним папером!!*

### 5.2. **Настройка за першим буферним розчином ( $pH=6,86$ ).**

5.2.1. Занурити електроди й термометр у **перший** буферний розчин таким чином, щоб робочі частини електродів не торкалися один одного, стінок і дна стаканчика. Кулька скляного й носик хлорсрібного електродів обов'язково повинні знаходитися під поверхнею рідини.

#### 5.2.2. **Установка температури розчинів.**

Іономір може працювати при автоматичній (« $T_a$ ») або ручній (« $T_p$ ») установці температури. Ручну установку використовують при постійній температурі розчинів. Для **ручної установки** температури необхідно: натисканням кнопки ► перемістити курсор у поле значення наявної температури, що показує термометр. Ввести необхідне значення температури, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶ і натиснути кнопку **«ВВОД»**.

5.2.3. Дочекатися встановлення стабільного значення температури і  $E$  (ЕРС) у правому верхньому куті приладу (не менше 3 хв.).

При цьому на дисплеї виводиться значення  $pH$  першого буферного розчину.

Якщо визначене приладом  $pH$  співпадає з теоретичним значенням  $pH$  буферного розчину, то натискають кнопку **«ВВОД»**;

Якщо визначене приладом  $pH$  не співпадає з теоретичним значенням  $pH$  буферного розчину, то необхідно відкорегувати значення  $pH$ , котре виводиться на дисплей, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶, після чого натиснути кнопку **«ВВОД»**. Прилад запропонує провести настройку за другим буферним розчином.

5.3. **Настройка за другим буферним розчином** проводять згідно з пунктами (5.2.1–5.2.3).

**Увага!** Якщо в процесі настройки за двома розчинами в правому нижньому куті дисплея з'явиться повідомлення  $K_s < 0,8$  або  $K_s > 1,2$  (де  $K_s$  – поправочний коефіцієнт, який враховує відхилення реальної крутизни електродної функції від теоретичного значення), необхідно замінити буферні розчини й повторити настройку! Якщо повідомлення повториться, необхідно замінити електроди!

#### 6. Робота в режимі «ИЗМЕРЕНИЕ»

Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати «ЗАКОНЧИТЬ» настройку і прилад автоматично перейде в режим «ИЗМЕРЕНИЕ», після чого необхідно:

1) виконати контроль правильності проведення настройки за третім контрольним буферним розчином;

2) виконати вимірювання рН проби води.

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 рН питної води повинно бути в межах 6,5–8,5.*

### Лабораторна робота № 5

#### Метод нейтралізації. Приготування і стандартизація робочих розчинів

##### 5.1. Самостійна підготовка

##### Проробити такі питання:

1. У чому суть методу нейтралізації, які реакції лежать у його основі?
2. Які речовини можна визначити методом нейтралізації і чому? Наведіть приклади.
3. Які робочі розчини використовують у методі нейтралізації? Якої концентрації їх готують і чому?
4. Які речовини використовують як вихідні, які вимоги до них ставляться?
5. Які індикатори використовують у методі нейтралізації? Що таке інтервал переходу й показник титрування індикатора?
6. На чому ґрунтується вибір індикатора, яке значення при цьому має стрибок рН на кривій титрування?

##### 5.2. Робота в лабораторії

##### Посуд і реактиви

1. Хлоридна кислота  $HCl$  (конц.).
2. Хлоридна кислота (фіксанал).
3. Тетраборат натрію  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бура).
4. Гідроксид натрію  $NaOH$  (ч.д.а.).
5. Індикатори: метиловий жовтогарячий і фенолфталеїн – 0,1%-ні розчини.
6. Бюретка місткістю 25 мл.
7. Колби мірні (250, 500, 1000 мл).
8. Конічна колба місткістю 250 мл.
9. Піпетки місткістю 10, 20 мл.

### 5.3. Приготування і стандартизація робочих розчинів

В якості робочих розчинів у методі нейтралізації використовують: розчини кислот (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин  $HCl$ ) і розчини лугів (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин  $NaOH$ ).

#### 5.3.1. Приготування і стандартизація 0,1 М розчину $HCl$

##### а) приготування 0,1 М розчину $HCl$ з фіксаналу

Фіксанали (стандарт – титри) — це запаяні в скляні ампули точно зважені маси твердих або точно відміряні об'єми рідких речовин, необхідні для приготування виключно 1 л розчину певної концентрації (наприклад, 0,1 М або 0,05 М тощо). Щоб приготувати 0,1 М розчин  $HCl$  з фіксаналу, ампулу старанно вимивають і витирають. У мірну колбу на 1 л вставляють лійку з вкладеним у неї бойком таким чином, щоб довгий кінець його ввійшов у трубку лійки, а короткий (гострий) був направлений догори. Дно вимитої ампули пробивають гострим кінцем бойка в лійці. Другим бойком пробивають верхнє дно ампули і сильним струменем води повністю вимивають вміст ампули в колбу. Потім ретельно перемішують отриманий розчин і доводять його дистильованою водою до мітки 1 л. Отриманий розчин переливають у чисту склянку і наносять на неї маркування (концентрація, дата).

##### б) приготування ~ 0,1 М розчину $HCl$ з наявної кислоти

У випадку відсутності фіксаналу, приймаючи до уваги леткість і токсичність хлоридної кислоти, її розчин готують наступним чином:

1) розраховують, яка кількість грамів  $HCl$  повинна міститися в 1 л 0,1М розчину:  
 $m(HCl) = C(HCl) \cdot M(HCl) \cdot V_p = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,645$  г;

2) оскільки чистої хлоридної кислоти не існує, то для подальших розрахунків визначають густину наявної хлоридної кислоти. Її виміряють ареометром, для чого останній занурюють у циліндр з кислотою, а потім за таблицею (див. Довідник хіміка) знаходять її відсоткову концентрацію за знайденою густиною кислоти;

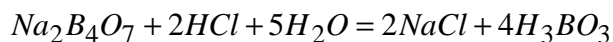
3) розраховують, у якій кількості кислоти, що є в лабораторії, міститься потрібне число грамів чистої  $HCl$ ;

4) оскільки зважувати кислоту незручно, то перераховують її масу на об'єм  $V$ , виходячи із співвідношення  $V = m/\rho$ , (де  $m$  – маса кислоти, г;  $\rho$  – густина кислоти, г/см<sup>3</sup>);

5) відміряють знайдений об'єм кислоти циліндром або піпеткою, розводять дистильованою водою до 1 л у мірній колбі і ретельно перемішують отриманий розчин. Розчин переливають у чисту склянку, наносять маркування (концентрація, дата).

### **в) стандартизація приготованого ~ 0,1 М розчину *HCl***

Стандартизацію розчину *HCl* проводять за первинним розчином бури ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), який був приготовлений з фіксаналу. Концентрація цього розчину:  $C(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1$  моль/л. В основі стандартизації лежить наступна реакція:



Молярну концентрацію хлоридної кислоти встановлюється титруванням розчину бури з метиловим жовтогарячим 0,1М розчином хлоридної кислоти.

#### **Хід визначення:**

1. Приготований розчин хлоридної кислоти наливають через лійку в ретельно вимиту бюретку, яку перед тим ополіскують невеликими порціями розчину, для виведення залишків води, вище нульової позначки. Заповнюють розчином носик бюретки, витиснувши з нього повітряні бульбашки. Потім знімають лійку і встановлюють нижній край меніска розчину хлоридної кислоти на нульовій позначці.

2. Виконуючи всі правила, переносять піпеткою, яку двічі ополіскують розчином бури, в чисту конічну колбу 10 або 20 мл розчину бури, не видуваючи останню краплю з піпетки, а знімаючи її дотиком кінця піпетки до внутрішньої стінки колби для титрування, додають 2 – 3 краплини метилового жовтогарячого, після чого колбу підставляють під бюретку таким чином, щоб кінець бюретки ввійшов у колбу на 1–2 см, і починають титрування, поклавши заздалегідь під колбу білий аркуш паперу. Титрування проводять, підтримуючи колбу правою рукою, а лівою, відкриваючи кран бюретки, обережно невеликими порціями доливають хлоридну кислоту, при цьому вміст колби безперервно перемішують плавними обертальними рухами.

Титрування вважають закінченим у той момент, коли забарвлення індикатора в розчині перейде (від додавання однієї краплі хлоридної кислоти) з жовтого в жовтогаряче (рН=4).

Під час титрування зручно користуватися "свідком". Для цього в окрему колбу відміряють циліндром 50 мл дистильованої води, додають 1 – 2 краплини метилового жовтогарячого, а з бюретки – 1 краплину розчину хлоридної кислоти. Розчин повинен мати помітне жовтогаряче забарвлення. При користуванні "свідком" титрування закінчують, коли розчин прийме колір "свідка". Визначають за бюреткою (з точністю до сотих мілілітра) об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування і занотовують дані в журнал.

Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл, причому кожного разу рівень розчину в бюретці треба встановлювати на нуль, а при відліку стежити за тим, щоб око було на рівні меніску.

Отримані результати занотовують у вигляді таблиці:

№ п/п	Об'єм (мл) розчину бури, взятого на титрування	Концентрація бури, моль/л	Об'єм (мл) розчину HCl, витраченого на титрування	Концентрація HCl, моль/л
1.				
2.				
3.				

Знаходять середнє значення об'ємів хлоридної кислоти, витрачених на титрування, враховуючи тільки результати, що сходяться, і визначають її концентрацію із співвідношення:

$$C(1/2 \text{ бури}) \cdot V(\text{бури}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

де  $C(1/2 \text{ бури})$  – молярна концентрація еквівалента бури, моль/л;

$C(\text{HCl})$  – молярна концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V(\text{бури})$  і  $V(\text{HCl})$  – об'єми відповідних розчинів, мл.

Отже остаточно

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(1/2 \text{ бури}) \cdot V(\text{бури})}{V(\text{HCl})}, \quad \text{моль/л.}$$

### 5.3.2. Приготування і стандартизація ~ 0,1 М робочого розчину лугу

У методі нейтралізації в якості розчинів лугів використовують зазвичай 0,1 М розчин гідроксиду натрію. Оскільки  $\text{NaOH}$  енергійно реагує з  $\text{CO}_2$  повітря, утворюючи на поверхні реактиву карбонати, та є гігроскопічним, то його розчин готують швидко, за приблизною наважкою.

#### а) Приготування ~ 0,1 М розчину $\text{NaOH}$ за наважкою

Для приготування 1 л 0,1 М розчину гідроксиду натрію наважка  $\text{NaOH}$  повинна бути 4 г ( $m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 40 \cdot 1 = 4$  г), але замість розрахованих 4 г  $\text{NaOH}$  беруть 5–6 г. Наважку зважують швидко на технохімічних вагах у закритому бюксі. Після чого висипають її в склянку і ополіскують 2–3 рази малими порціями води. Промитий їдкий натр вміщують у калібровану на 1 л колбу, доливають невелику кількість води, а коли реактив повністю розчиниться, дають розчину охолонути і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Ретельно перемішують і переливають у чисту склянку. Наносять маркування (концентрація, дата).

#### б) Приготування робочого ~0,1 М розчину $\text{NaOH}$ методом розведення з 1М розчину $\text{NaOH}$

1М розчин  $\text{NaOH}$  готують заздалегідь, виходячи з того, що для приготування, наприклад 1 л цього розчину потрібна наважка:

$$m(\text{NaOH}) = C_n \cdot M \cdot V = 1 \cdot 40 \cdot 1 = 40 \text{ г.}$$

Наважку беруть більшу (до 50 г), швидко зважуючи її на технічних вагах. Наважку вміщують у склянку, швидко ополіскують 2 – 3 рази малими порціями води. Промитий їдкий натр вміщують у калібровану на 1 л колбу і готують розчин. Спочатку слід долити невелику кількість води, а коли реактив розчиниться, дають розчині охолонути і доводять об'єм розчину до позначки 1 л.

Отриманий ~ 1М розчин є вихідним для подальшої роботи студентів.

Кожен студент отримує індивідуальне завдання на приготування певного об'єму ( $V_1$ ) ~ 0,1 М розчину  $NaOH$  з 1 М розчину  $NaOH$ , виходячи з того, що в наявності є мірні колби місткістю 100, 110, 200, 220, 250 і 500 мл.

Для приготування необхідного розчину слід розрахувати об'єм 1М розчину  $NaOH$  ( $V_2$ ), який потрібно взяти для приготування певного об'єму 0,1М розчину  $NaOH$  ( $V_1$ ). Наприклад, для приготування 100 мл 0,1 М розчину  $NaOH$  об'єм 1М розчину  $NaOH$  розраховують із співвідношення:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де  $C_1$  – молярна концентрація розчину, який потрібно приготувати;

$C_2$  – молярна концентрація розчину, з якого готують;

$V_1$  – об'єм розчину, який потрібно приготувати;

$V_2$  – об'єм розчину, з якого готують.

Отже об'єм 1М розчину  $NaOH$ , який потрібно взяти для приготування 100 мл 0,1М розчину розраховують як:

$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{0,1 \cdot 100}{1} = 10 \text{ мл}$$

Для приготування 100 мл 0,1 М розчину  $NaOH$  піпеткою набирають 10 мл 1М розчину  $NaOH$  і переносять його в чисту мірну колбу місткістю 100 мл, дистильованою водою доводять об'єм розчину до 100 мл, ретельно перемішують.

### в) Стандартизація приготованого ~ 0,1 М розчину $NaOH$

Стандартизацію розчину  $NaOH$  виконують за відстандартизованим робочим розчином  $HCl$  або за 0,1 М розчином  $HCl$ , який приготували з фіксаналу.

Для титрування сильної кислоти гідроксидом натрію можна вибрати будь-який індикатор, рН якого найближче підходить до рН = 7 (точка еквівалентності). У випадку титрування сильних кислот лугами (або навпаки) можна використовувати і метиловий жовтогарячий, і фенолфталеїн.

**Хід визначення.** До колби на 200–250мл піпеткою вміщують 10–20 мл 0,1 М розчину  $HCl$ , додають 3–4 краплини **метилового жовтогарячого** і швидко титрують з бюретки розчином  $NaOH$  до переходу кольору від червоного через жовтогарячий до жовтого від однієї краплини  $NaOH$  (рН = 4,4). З **фенолфталеїном** розчин  $HCl$  титрують від безкольорового до слабо рожевого забарвлення (рН=9), яке не зникає протягом 30 сек. Чи є різниця в результатах титрування і чому? Поясніть, чому при титруванні сильних кислот



лугами (або навпаки) можна використовувати і метиловий жовтогарячий і фенолфталеїн? Титрування повторюють не менше ніж 3 рази; різниця у вимірюванні об'єму не повинна перевищувати 0,1 мл. Отримані результати занотовують до журналу у вигляді таблиці:

№ п/п	Об'єм (мл) розчину HCl, взятого на титрування	Концентрація HCl, моль/л	Об'єм (мл) розчину NaOH, витраченого на титрування	Концентрація NaOH, моль/л
1.				
2.				
3.				

Розрахунок молярної концентрації лугу  $C(NaOH)$  виконують за формулою:

$$C(NaOH) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)},$$

де  $C(HCl)$  – молярна концентрація хлоридної кислоти в розчині, моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм розчину хлоридної кислоти, який взяли для титрування, мл;

$V(NaOH)$  – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування, мл.

## Лабораторна робота № 6 Визначення кислотності та лужності води

### 6.1. Самостійна підготовка

#### Проробити такі питання:

1. Що таке кислотність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
2. Що таке загальна, вільна, активна кислотності води?
3. Як визначають різні форми кислотності води?
4. Що таке лужність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
5. Що розуміють під загальною та вільною лужністю води?
6. Що таке гідрокарбонатна, карбонатна та гідратна лужність води?
7. Як визначають різні форми лужності?

### 6.2. Робота в лабораторії

#### Посуд і реактиви

1. 0,1М розчин  $NaOH$ ; 0,1М розчин  $HCl$ .
2. Індикатори: метиловий жовтогарячий (метиловий) і фенолфталеїн (0,1% розчини).
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Конічна колба місткістю 200–250 мл.
5. Піпетки місткістю 100 мл.

### 6.3. Кислотність води. Загальні відомості

Кислотність природних вод залежить в основному від вмісту розчиненого вільного діоксиду вуглецю, гумінових та інших слабких органічних кислот. Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води. Під кислотністю води розуміють вміст у воді речовин, що реагують з 0,1 М розчином  $NaOH$ . Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води.

Кислотність природних незабруднених вод зумовлена:

- вмістом розчиненого діоксиду вуглецю  $CO_2$ ;
- вмістом гумінових й інших слабких органічних кислот.

Величина рН таких природних вод більше за 4,4. Якщо рН води менша ніж 4,4, то така вода може бути забруднена сильними мінеральними кислотами або солями, що утворені сильними кислотами й слабкими гідроксидами, які у воді гідролізуються з утворенням кислого середовища.

Кислотність води визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $NaOH$  [1]. Відомо, що при титруванні електрометричним методом за допомогою рН-метру, кінець титрування вільної кислотності має місце при  $pH \approx 4,4$ , а загальної кислотності – при  $pH \approx 8,3$ . При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого (інтервал переходу забарвлення від – 3 до 4,4, а  $pT = 4$ ) і фенолфталеїну (інтервал переходу забарвлення рН – від 8,2 до 10, а  $pT = 9$ ) кількість 0,1 М розчину  $NaOH$ , при використанні якого рН розчину досягає значення 4,4 (жовте забарвлення метилоранжу), відповідає вільній кислотності, а 9 (слабке рожеве забарвлення) – загальній кислотності. Якщо рН досліджуваної води більше за 9 (забарвлення фенолфталеїну рожеве), то її кислотність дорівнює нулю.

#### 6.3.1. Методика визначення загальної кислотності (рН від 0 до 9).

У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відібрати 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $NaOH$  (розчин луку додавати краплями) до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв. Титрування повторити декілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, ніж на 0,1 мл.

Загальну кислотність (ммоль/л) розраховують за формулою:

$$K = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad (6.1)$$

де  $C(NaOH)$  – молярна концентрація  $NaOH$  у розчині, моль/л;

$V(NaOH)$  – об'єм робочого розчину  $NaOH$ , витрачений на титрування з фенолфталеїном, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, мл.

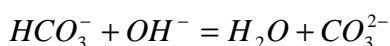
### 6.3.2. Методика визначення вільної кислотності (рН < 4,4)

У конічну колбу місткістю 250–350 мл піпеткою налити 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $NaOH$  до зміни кольору від червоного до жовтого. Якщо при додаванні до проби води метилового жовтогарячого забарвлення води стає жовтим, то це означає, що вільна кислотність дорівнює нулю. Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл.

Вільну кислотність (ммоль/л) розраховують за формулою (6.1).

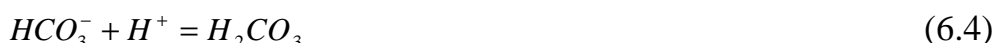
### 6.4. Лужність води. Загальні відомості

Під загальною лужністю води розуміють суму аніонів  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , що містяться у воді. Одночасно всі аніони існувати не можуть унаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:



Іони  $HCO_3^-$  існують у інтервалі рН 4–9. При рН < 9 тільки гідрокарбонат-іони зумовлюють загальну лужність води. Іони  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  існують при рН > 9 і зумовлюють вільну лужність води.

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на титруванні проби води 0,1М розчином  $HCl$  у присутності метилового жовтогарячого до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого. При цьому можливий перебіг таких реакцій:



Вільну лужність визначають титруванням проби води 0,1М розчином  $HCl$  у присутності фенолфталеїну до знебарвлення його розчину (рН < 8,2).

**Якщо титрування проводити за допомогою рН-метру (електрометричний метод), то кінець титрування вільної лужності має місце при рН  $\approx$  8,3, а загальної лужності при рН  $\approx$  4,5.**

При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого і фенолфталеїну кількість 0,1 М розчину  $HCl$ , при використанні якого рН розчину досягає значення 8,2 (знебарвлення фенолфталеїну), відповідає вільній лужності, а 4 (перехід жовтого забарвлення в жовтогаряче) – загальній лужності. Якщо рН досліджуваної води менше за 4 (забарвлення метилового жовтогарячого – жовтогаряче або червоне), то її лужність дорівнює нулю.

*Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 год.*

#### 6.4.1. Методика визначення вільної лужності (рН>9)

У конічну колбу на 200-250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до знебарвлення розчину від однієї краплини розчину  $HCl$ . Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, чим на 0,1 мл.

Вільну лужність ( $L_B$ ) розраховують за формулою

$$L_B = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad \text{ммоль/л} \quad (6.5)$$

де  $C(HCl)$  – молярна концентрація розчину  $HCl$ , моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , витрачений на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

#### 6.4.2. Методика визначення загальної лужності води

У конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М робочим розчином  $HCl$  до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого (рН=4). Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл,

Розрахунок лужності загальної ( $L_3$ ) ведуть за формулою

$$L_3 = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad \text{ммоль/л} \quad (6.6)$$

де  $C(HCl)$  – молярна концентрація розчину  $HCl$ , моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , витрачений на титрування в присутності метилового жовтогарячого, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

**Примітка.** Загальну й вільну лужність можна визначити в інший спосіб – у одній пробі води.

**Хід визначення.** Спочатку знаходять вільну лужність, титруючи пробу води 0,1 М розчином  $HCl$  з фенолфталеїном ( $V_1$ ) до знебарвлення (див. дослід 6.4.1.). Потім до цієї ж проби води, після зникнення рожевого забарвлення, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і продовжують титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ( $V_3$ ).

Тоді, вільну лужність розраховують за формулою (6.5), а загальну лужність за формулою

$$L_3 = \frac{C(HCl) \cdot (V_1 + V_3) \cdot 1000}{V(H_2O)} \quad (6.7)$$

За результатами такого визначення різних видів лужності води можна розкласти лужність на **гідратну, карбонатну й гідрокарбонатну** та оцінити внесок кожної з них у загальну лужність води.

1. Якщо  $V_1 = V_3$ , то лужність води зумовлена виключно іонами  $CO_3^{2-}$  і така лужність має назву карбонатної лужності. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ .

2. Якщо  $V_1 > V_3$ , то компонентами лужності води є іони  $CO_3^{2-}$  і  $OH^-$ . Ці іони зумовлюють карбонатну й гідратну лужність, відповідно. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_3$ , гідратної лужності – об'єм  $(V_1 - V_3)$ .

3. Якщо  $V_1 < V_3$  то компонентами лужності води є іони  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . Ці іони зумовлюють карбонатну й гідрокарбонатну лужність води. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ , гідрокарбонатної  $(V_3 - V_1)$ . Загальну лужність обчислюють з урахуванням  $(V_1 + V_3)$ .

Оцініть, які іони зумовлюють лужність води та внесок кожної з лужностей води в загальну лужність води.

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 загальна лужність питної води повинна бути в межах 0,5-6,5.*

## Лабораторна робота № 7

### *Визначення форм карбонатної кислоти та карбонатної твердості води*

#### 7.1. Самостійна підготовка

##### **Проробити такі питання:**

1. Що називають вільною, напівзв'язаною та зв'язаною карбонатною кислотою?

2. Що таке рівноважна карбонатна кислота, як змінюється її наявність при підвищенні карбонатної твердості води і зростанні концентрації іонів  $Ca^{2+}$  ?

3. Яка карбонатна кислота називається агресивною? Поясніть дію агресивної карбонатної кислоти на бетон і корозію металевих труб.

4. Методика визначення вільної карбонатної кислоти, карбонат – і – гідрокарбонат-іонів.

5. Обчислення агресивної  $CO_2$  за даними аналізу.

6. Що таке карбонатна твердість води, в яких одиницях її вимірюють?

7. Наявністю яких сполук у воді зумовлена карбонатна твердість води?

8. Якими способами можна усунути карбонатну твердість води?

9. Як визначають карбонатну твердість? Дати обґрунтування вибору індикатора при визначенні карбонатної твердості.

## 7.2. Робота в лабораторії

### Посуд і реактиви

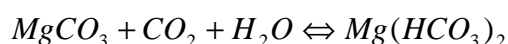
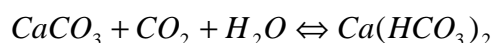
1. 0,1М розчин NaOH; 0,1М розчин HCl.
2. Індикатори: 0,1% розчини фенолфталеїну та метилоранжу (метиловий жовтогарячий).
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Конічна колба місткістю 250 мл.
5. Піпетка місткістю 100 мл.

### 7.3. Визначення форм карбонатної кислоти

Карбонатна кислота (вуглекислота) у воді може бути присутня в трьох формах: **вільної ( $CO_2$ )**, **напівз'язаної ( $HCO_3^-$ )** і **зв'язаної ( $CO_3^{2-}$ )**.

**Діоксид вуглецю  $CO_2$** , під час розчинення у воді, частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти. Окремо визначити вміст діоксиду вуглецю і карбонатної кислоти у воді важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів приймають за концентрацію **вільної вуглекислоти**. Так як тільки близько 1% розчиненого діоксиду вуглецю утворює карбонатну кислоту, розрахунок вмісту вільної вуглекислоти ведуть на діоксид вуглецю  $CO_2$ . Концентрація вільної вуглекислоти кислоти в поверхневих водах може досягати 10—30 мг/л.

**Напівзв'язаною** формою вуглекислоти у воді є **гідрокарбонат - іони  $HCO_3^-$** , які утворюються в процесі дисоціації вуглекислоти за 1-й ступенем:  $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$ , а також у результаті розчинення карбонатних порід під дією карбонатної кислоти:



Гідрокарбонат-іони – найпоширеніша форма вуглекислоти в природних водах (до 300 мг/л). Вони зумовлюють лужність і карбонатну твердість води.

При дисоціації вуглекислоти за 2-м ступенем утворюються карбонат-іони:  $HCO_3^- \Leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$  (**зв'язана форма** вуглекислоти). Вони містяться тільки в лужних водах (при  $pH > 9$ ) у присутності іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ . Вміст  $CO_3^{2-}$  у природних водах невеликий внаслідок малої розчинності карбонату кальцію.

Одночасно всі три форми вуглекислоти у воді існувати не можуть. Кожна з форм існує в певному інтервалі  $pH$ . З іншого боку, саме наявність тієї чи іншої форми вуглекислоти зумовлює те чи інше  $pH$  води. На рис. 7.1 наведена залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від  $pH$  води.

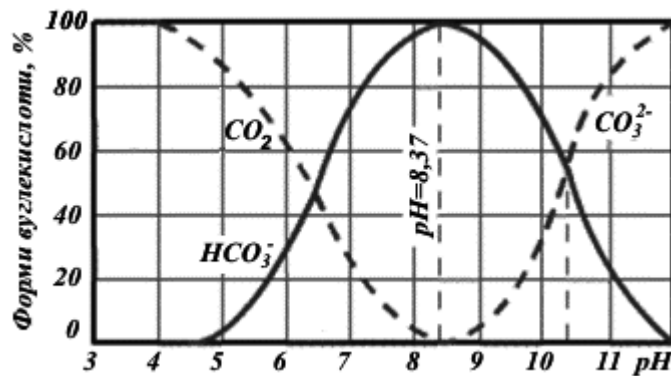


Рис. 7.1 – Залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від рН води

З рис. 7.1 витікає, що:

- якщо  $\text{pH} \leq 4,4$  у воді присутня тільки вільна вуглекислота.
- в інтервалі рН від 4,4 до 8,37 у рівновазі знаходяться дві форми вуглекислоти –  $\text{CO}_2$  та іони  $\text{HCO}_3^-$ , причому концентрація останніх зростає з підвищенням рН і досягає максимального значення при рН 8,37.
- в інтервалі рН від 8,37 до 12 у рівновазі знаходяться іони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ ;
- при  $\text{pH} > 12$  – тільки іони  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### 7.3.1. Визначення вмісту вільної вуглекислоти $\text{CO}_2$ ( $4,4 < \text{pH} < 9$ )

Вільна вугільна кислота за рН більше 4,4 зумовлює загальну кислотність природних питних вод (рис. 7.1). Тому визначення вмісту вільної  $\text{CO}_2$  проводять титруванням проби води 0,1 М розчином лугу  $\text{NaOH}$  у присутності фенолфталеїну ( $\text{pT} = 9$ ) від безбарвного до слабо рожевого кольору. При цьому  $\text{CO}_2$  переходить у гідрокарбонат-іон:



**Методика визначення.** Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $\text{NaOH}$  (розчин лугу додавати краплинами). При цьому кожен раз закривати колбу гумовим корком і перемішувати вміст колби плавним похитуванням до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв.

Розрахунок концентрації вільної вуглекислоти (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{CO}_2) = K_{\text{заг}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Вміст вільної вуглекислоти (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{CO}_2) = X(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2),$$

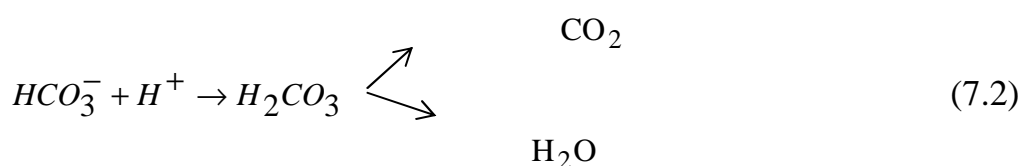
де  $M(\text{CO}_2)$  – молярна маса  $\text{CO}_2$ , що дорівнює 44 г/моль (фактор еквівалентності  $\text{CO}_2$ , згідно з рівнянням (7.1), дорівнює 1).

Якщо рН води менше за 4,4, то концентрацію вільної вуглекислоти слід розраховувати як

$$X(CO_2) = K_{заг} - K_в - K_{сум}, \text{ ммоль/л.}$$

### 7.3.2. Визначення вмісту гідрокарбонат-іонів $HCO_3^-$ (напівзв'язаної вуглекислоти) – інтервал рН $4 < \text{pH} < 9$

В інтервалі рН від 4 до 9 гідрокарбонат-іони ( $HCO_3^-$ ), унаслідок гідролізу, зумовлюють загальну лужність води (див. рис 7.1). Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності метилового жовтогарячого. При цьому має місце перебіг реакції:



У кінці титрування реакція середовища, як можна бачити з рівняння, повинна бути слабо кислою, тому за індикатор беруть метиловий жовтогарячий.

**Методика визначення.** В конічну колбу піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  від жовтого до жовтогарячого забарвлення індикатора (рН = 4).

Розрахунок концентрації іонів  $HCO_3^-$  (ммоль/л) проводять за формулою

$$X(HCO_3^-) = L_{заг} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad (7.3)$$

Вміст іонів  $HCO_3^-$  (мг/л) розраховують як

$$Y(HCO_3^-) = X(HCO_3^-) \cdot M(HCO_3^-), \quad (7.4)$$

де  $M(HCO_3^-)$  – молярна маса  $HCO_3^-$  – іонів, що дорівнює 61 г/моль (фактор еквівалентності іонів  $HCO_3^-$ , згідно з рівнянням (7.2), дорівнює 1).

### 7.3.3. Визначення карбонат-іонів $CO_3^{2-}$ і гідрокарбонат-іонів $HCO_3^-$ у воді за спільної їх присутності (рН > 8,4)

#### а) визначення вмісту іонів $CO_3^{2-}$

При рН більше за 8,4 карбонат – іони внаслідок гідролізу зумовлюють вільну лужність води. Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності фенолфталеїну від рожевого до слабо рожевого



забарвлення, яке зникає від однієї краплини розчину  $HCl$ . При цьому має місце перебіг реакції:



**Методика визначення.** В конічну колбу місткістю 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до зникнення рожевого забарвлення ( $V_1$ ).

Розрахунок концентрації іонів  $CO_3^{2-}$  (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(CO_3^{2-}) = L_e = \frac{C(HCl) \cdot V_1 \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл;

Вміст іонів  $CO_3^{2-}$  (мг/л) розраховують як

$$Y(CO_3^{2-}) = X(CO_3^{2-}) \cdot M(CO_3^{2-}),$$

де – молярна маса іонів  $CO_3^{2-}$ , що дорівнює 60 г/моль (фактор еквівалентності іонів  $CO_3^{2-}$ , згідно з рівнянням (7.5), дорівнює 1).

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

#### **б) визначення вмісту іонів $HCO_3^-$**

##### **Методика визначення вмісту іонів $HCO_3^-$**

До відтитрованої з фенолфталеїном проби води (див. дослід 7.3.3.а) додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до появи жовтогарячого забарвлення ( $V_2$ ). При цьому гідрокарбонат – іони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні  $CO_3^{2-}$  – іонів) перетворюються у вільну вуглекислоту (див. рівняння (7.2)).

Розрахунок концентрації іонів  $HCO_3^-$  (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(HCO_3^-) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $V_2$  – об'єм  $HCl$ , що пішов на титрування з метиловим жовтогарячим, мл;

$V_1$  – об'єм  $HCl$ , що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, мл.

Вміст іонів  $HCO_3^-$  (мг/л) розраховують за формулою (7.4).

### 7.3.4. Розрахунок агресивної вуглекислоти

Визначення агресивної вуглекислоти виконують, користуючись даними табл. 7.1.

Введемо позначення: нехай  $S$  – це сума вільної і напівзв’язаної вуглекислоти ( $C_{CO_2} + C_{HCO_3^-}$ ), мг/л;  $q$  - сума напівзв’язаної і агресивної вуглекислоти, мг/л.

Складемо знайдені кількості вільної і напівзв’язаної вуглекислоти (останню знаходять множенням ммоль/л  $HCO_3^-$  на 22). Отриману суму знаходять у графі "S", а в графі "q" – суму напівзв’язаної і агресивної вуглекислоти. Кількість агресивної вуглекислоти знаходять, відніманням вмісту напівзв’язаної кислоти від числа в графі "q".

**Приклад.** Вміст іону  $HCO_3^- = 4,55$  ммоль/л і вільної вуглекислоти  $CO_2 = 60$  мг/л, тоді вміст напівзв’язаної вуглекислоти буде  $4,55 \times 22 = 100$  мг/л, сума вільної і напівзв’язаної вуглекислоти буде  $100 + 60 = 160$  мг/л. Знаходимо число 160 в графі "S" і відповідне йому число в графі "q" – 118,1. Цифра 118,1 є сумою напівзв’язаної і агресивної вуглекислоти.

Віднімаючи вміст напівзв’язаної вуглекислоти від суми напівзв’язаної та агресивної вуглекислоти, знаходимо кількість агресивної вуглекислоти:

$$CO_2 = 118,1 - 100 = 18,1 \text{ (мг/л).}$$

**Таблиця 7.1 – Обчислення агресивної  $CO_2$**

S	Q	S	Q	S	Q	S	Q	S	Q
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2	46	43,9	90	78,0	134,8	104,8	178	126,6
3	3	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6	50	47,3	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7	51	47,8	95	81,4	139	107,5	183	128,6
8	8	52	48,4	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9	53	49,0	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	13,9	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,9
15	14,9	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	15,9	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	16,9	61	56,5	105	87,7	149	112,5	193	133,2
18	17,8	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	18,8	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	19,7	64	58,8	108	89,7	152	114,3	196	134,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
21	20,8	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	21,7	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	22,7	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	23,7	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	24,6	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	25,6	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	26,5	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	27,5	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	28,4	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	161,2
31	30,3	75	67,3	119	96,3	163	119,6	260	164,9
32	31,2	76	68,0	120	97,0	164	120,1	270	168,5
33	32,2	77	68,8	121	97,6	165	120,6	280	171,9
34	33,1	78	69,5	122	98,1	166	121,0	290	175,3
35	34,0	79	70,3	123	98,6	167	121,5	300	178,8
36	34,9	80	71,0	124	99,2	168	122,0	310	182,1
37	35,9	81	72,7	125	99,8	169	122,5	330	185,0
38	36,8	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
39	37,7	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
40	38,6	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2
41	39,5	85	74,5	129	102,1	173	124,3	370	197,3
42	40,3	86	75,2	130	102,6	174	124,7	380	199,9
43	41,2	87	76,9	131	103,2	175	125,2	390	202,8
44	42,1	88	76,5	132	103,7	176	125,6	400	205,7

#### 7.4. Визначення карбонатної твердості води

**Карбонатна твердість** природної води зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію, які зумовлюють також лужність води.

Методом нейтралізації (прямим титруванням) неможливо визначити вміст іонів кальцію і магнію, які зумовлюють твердість води, але цілком можливо визначити вміст гідрокарбонат-іонів  $\text{HCO}_3^-$ , які еквівалентно зв'язані з іонами кальцію і магнію, тобто  $n(1/2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = n(\text{HCO}_3^-)$ .

Таким чином, не прямим, а замісним титруванням іонів  $\text{HCO}_3^-$  можна визначити карбонатну твердість води. Карбонатна твердість води (ммоль/л), залежно від величини рН води, може бути розрахована як:

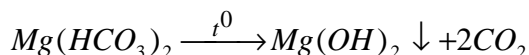
$$\text{при рН} > 9 \quad T_k = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг}} - L_{\text{в}};$$

$$\text{при рН} < 9 \quad T_k = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг}}, \text{ оскільки } L_{\text{в}} = 0.$$

З цих рівнянь випливає, що визначення карбонатної твердості проводять аналогічно визначенню концентрації іонів  $\text{HCO}_3^-$  (ммоль/л) – див. досл. 7.3.2. чи 7.3.3. б) або розраховують як різницю між загальною і вільною лужністю.

### 7.4.1. Визначення усувної та неусувної твердості води

Карбонатна твердість називається тимчасовою тому, що вона майже повністю може бути усунена кип'ятінням:



Тимчасову твердість поділяють на усувну і неусувну.

Визначення неусувної карбонатної твердості ( $T_H$ ) проводять, як описано в досліді 7.3.2., після кип'ятіння досліджуваної води протягом 1 год. Обчислення  $T_H$  ведуть за формулою (7.3).

Усувну карбонатну твердість води ( $T_Y$ ) розраховують як

$$T_Y = T_K - T_H, \text{ ммоль-екв/л.}$$

## Лабораторна робота № 8

### *Визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію і магнію*

#### 8.1. Самостійна підготовка

##### Проробити такі питання:

1. Присутністю яких солей зумовлена загальна, тимчасова й постійна твердість води?
2. Які методи існують для визначення загальної твердості води? Як визначають постійну твердість?
3. Які індикатори використовують у комплексонометричному методі визначення іонів кальцію і магнію у воді? На чому засновано їх використання?
5. В якому середовищі проводиться комплексонометричне визначення загальної твердості води, чим це пояснюється? Поясніть дію аміачної буферної суміші.
6. Які іони заважають визначенню загальної твердості води комплексонометричним методом, як ліквідувати їх вплив?

#### 8.2. Робота в лабораторії

##### Посуд і реактиви:

1. Колби конічні для титрування місткістю 250 мл.
2. Піпетки місткістю 100 мл, 50 мл, 25 мл.
3. Бюретки для титрування місткістю 25 мл.
4. Циліндри місткістю 2, 5мл.
5. Амонійна буферна суміш ( $\text{pH} = 9,2$ )– 20 г хлориду амонію марки х.ч. розвести в 100 мл дистильованої води і перемішати з 100 мл 20 % – вого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ , довести дистильованою водою до 1 л.

6. Робочий 0,05 н. розчин трилону Б.
7. 10%-вий розчин NaOH.
8. Індикатор хромоген чорний (змішують і розтирають у ступці 0,25 г кристалічного хромогену чорного з 50 г сухого NaCl).
9. Індикатор мурексид (змішують і розтирають у ступці 0,5 г мурексиду і 100 г NaCl).

### 8.3. Визначення загальної твердості води

Відповідно до ГОСТ 4151-72 загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук іонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі (рН ~ 10) в присутності індикатора хромогену чорного. Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) в присутності хромогену чорного від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь, цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Похибка при титруванні 100 мл води складає 0,05 моль/м<sup>3</sup> (0,05 ммоль/дм<sup>3</sup>).

#### 8.3.1. Методика визначення загальної твердості води

1. У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відміряють такий об'єм води, щоб на його титрування йшло не більше 10 мл 0,05 н. розчину трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), і доводять дистильованою водою до 100 мл. Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б, залежно від очікуваної твердості, наведені в табл. 8.1.

**Таблиця 8.1** – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Очікувана твердість води, ммоль/л	Об'єм проби води для аналізу, мл	Концентрація розчину трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), ммоль/л
0,005 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05
10,0 – 20,0	10	0,05

2. Для створення і утримання рН ~ 10 до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ). рН отриманого розчину обов'язково контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу.

3. Додають 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з хлоридом натрію. Розчин забарвлюється в червоно – вишневий колір, унаслідок утворення маломіцних комплексних сполук іонів кальцію і магнію з хромогеном чорним.

4. Пробу води титрують 0,05 н. робочим розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) при енергійному збовтуванні до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. "Свідком" може бути перетитрована проба, оскільки при додаванні надлишкової кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Загальну твердість води  $T_{заг}$  (ммоль/л) розраховують за формулою

$$T_{заг} = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$  – молярна концентрація еквівалента трилону Б в робочому розчині, моль/л;

$V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$  – об'єм робочого розчину трилону Б, який витрачено на титрування, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

При визначенні загальної твердості природних вод іноді виникають деякі проблеми:

- нечітка зміна забарвлення в точці еквівалентності. Це вказує на присутність міді та цинку. Для усунення впливу цих речовин до проби води додають 1–2 мл розчину сульфиду натрію ( $3,7 \text{ г } Na_2S \cdot 5H_2O$  розчиняють у 100 мл дистильованої води) і знову проводять дослідження.

- після додавання до проби води буферного розчину та індикатора проба води поступово знебарвлюється або стає мишастого кольору. Це свідчить про наявність у воді мангану. Для усунення його впливу на результати визначення загальної твердості води перед внесенням усіх реактивів до проби води необхідно додати п'ять крапель 1%- ного розчину солянокислого гідроксиламіну  $NH_2OH \cdot HCl$  (1 г  $NH_2OH \cdot HCl$  розчиняють у дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл). Після цього додають усі реактиви і проводять визначення;

- титрування набуває затяжного характеру з нестійким і нечітким забарвленням. Це свідчить про високу лужність води. Її вплив усувають додаванням до проби води (до внесення всіх реактивів) 0,1 М розчину  $HCl$  у кількості, необхідній для повної нейтралізації лужності води, з подальшим кип'ятінням води протягом 5 хвилин. Після цього додають усі реагенти і виконують визначення.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 загальна твердість води відноситься до показників фізіологічної повноцінності води й має бути в межах 1,5–7 ммоль–екв/л.**

#### **8.4. Визначення вмісту іонів кальцію у воді**

Метод визначення вмісту іонів кальцію ґрунтується на утворенні комплексонату кальцію при взаємодії іонів кальцію з трилоном Б у присутності мурексиду як індикатора. Визначення проводять у сильно лужному середовищі (рН ~ 12–13). Це потрібно з двох причин. По – перше, для того, щоб іони  $Mg^{2+}$

випали в осад  $Mg(OH)_2$ , а по-друге, саме за такого рН можна використовувати індикатор мурексид, який з іонами кальцію утворює комплексні сполуки, забарвлені в рожевий колір, тоді як його індивідуальне забарвлення – бузкове.

### Методика визначення вмісту іонів кальцію

1. У конічну колбу місткістю 250 мл, виходячи з очікуваної кальцієвої твердості води, відміряють певний об'єм досліджуваної води (див. табл. 8.2), розбавляють його (при необхідності) до 100 мл дистильованою водою.

Таблиця 8.2 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б залежно від концентрації іонів кальцію у воді

Концентрація іонів кальцію, ммоль/л	Об'єм проби води, мл	Концентрація трилону Б ( $f_{екв}=1/2$ ), моль/л
0,5 – 2,5	100	0,05
2,5 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05

2. До проби води циліндром додають 2 мл 10%-вого розчину  $NaOH$  (для створення рН 12–13). *рН отриманого розчину обов'язково контролюють індикаторним папером!*

3. Додають 10–15 мг суміші мурексиду з  $NaCl$  (на кінці шпателя). Після розчинення індикатора розчин забарвлюється в рожевий колір, внаслідок утворення комплексних сполук іонів кальцію з мурексидом.

4. Пробу води титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв}=1/2$ ) при енергійному збовтуванні до появи бузкового забарвлення. Титрування проводять у присутності "свідка" – перетитрованої проби.

Твердість кальцієву  $T(1/2Ca^{2+})$  розраховують за формулою

$$T(1/2Ca^{2+}) = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л.}$$

Вміст іонів кальцію (мг/л) розраховують як

$$Y(Ca^{2+}) = T(1/2Ca^{2+}) \cdot M(1/2Ca^{2+}) = T(1/2Ca^{2+}) \cdot 20,04,$$

де  $M(1/2Ca^{2+})$  – молярна маса еквіваленту кальцію ( $f_{екв}=1/2$ ), що дорівнює 20,04, г/моль.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів кальцію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 25–75 мг/л.**

Визначенню кальцію заважають іони заліза, мангану, міді, цинку, свинцю, які також здатні утворювати забарвлені комплексні сполуки з мурексидом. Але для природних незабруднених вод цей вплив незначний і ним можна знехтувати. Чутливість методу 0,4 – 0,6 мг/л, похибка визначення – 1%.

## 8.5. Визначення магнієвої твердості води

Знаючи загальну і кальцієву твердості води, магнієву твердість можна розраховувати як їх різницю

$$T(\frac{1}{2}Mg^{2+}) = T_{заг.} - T(\frac{1}{2}Ca^{2+}), \text{ ммоль/л}$$

або в мг/л

$$Y(Mg^{2+}) = T(\frac{1}{2}Mg^{2+}) \cdot M(1/2Mg^{2+}),$$

де  $M(1/2Mg^{2+})$  – молярна маса еквівалента іонів магнію ( $f_{екв} = 1/2$ ), яка дорівнює 12,15 г/моль.

Слід зазначити, що вищенаведені розрахунки припустимі лише для природних незабруднених вод. Для стічних вод необхідно проводити пряме визначення магнію.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів магнію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 10–50 мг/л.**

## Лабораторна робота № 9

### Визначення вмісту сульфат-іонів у воді

#### 9.1. Самостійна підготовка

##### Проробити такі питання:

1. У вигляді яких сполук може існувати сульфат-іон у воді?
2. Чому вода, яка містить багато сульфатів, не придатна для питних цілей?
3. У чому сутність визначення сульфатів у воді?

Сульфат-іони потрапляють у воду при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , а також у результаті окислення сірководню або сірки, які містяться в промислових стічних водах.

Присутність у воді сульфатів у великій кількості небажана тому що, наприклад,  $Na_2SO_4$  порушує діяльність шлунково-кишкового тракту, а солі  $CaSO_4$  і  $MgSO_4$  зумовлюють твердість води і погіршують її органолептичні властивості - вода набуває гірко-присмаку. Вода, що містить велику кількість сульфатів і хлоридів, має підвищену корозійну активність.

**Вміст сульфат-іонів у питній воді згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 не повинен перевищувати 250 мг/л.**

*Проби води при визначенні сульфатів не консервують.*

#### 9.2. Робота в лабораторії

##### Посуд, матеріали, реактиви

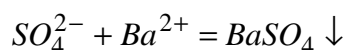
1. Бюретка місткістю 25 мл.
2. Піпетки місткістю 50, 1 мл.



3. Конічна колба місткістю 250 мл.
4. Циліндри місткістю 2, 5 мл.
5. Стандартний 0,05 н. розчин трилону Б.
6. Амонійний буферний розчин (рН=9,2).
7. Стандартний розчин  $BaCl_2$  і  $MgCl_2$  (10 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  і 4 г  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  в 1 л води).
8. 10%- ний розчин  $BaCl_2$ .
9. 0,1 М розчин  $HCl$ .
10. 0,1 М розчин  $NaOH$ .
11. Індикатор метиловий красний.
12. Індикатор хромоген чорний Т (0,5 г хромогену чорного Т ретельно розтирають із 100 г  $NaCl$  .ч.д.а.).

### 9.2.1. Якісне визначення сульфат-іонів

Якісне визначення сульфат-іонів базується на реакції осадження сульфат-іонів розчином хлориду барію:



**Методика визначення.** До 10 мл проби води додають 2–3 краплини 0,1 М розчину хлоридної кислоти та 0,5 мл 10%-ного розчину  $BaCl_2$ . При вмісті сульфатів 5–50 мг/л виникає опалесценція або слабка каламутність, при більшому вмісті сульфатів випадає білий осад.

### 9.2.2. Кількісне визначення сульфат-іонів

Кількісно сульфат-іони визначають комплексометричним методом за допомогою трилону Б. Сутність методу полягає в тому, що до проби води додають надлишок іонів  $Ba^{2+}$  – стандартний розчин  $BaCl_2$  і  $MgCl_2$  (10 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  і 4 г  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  в 1 л води). Частина іонів барію зв'язує сульфат-іони в нерозчинний осад  $BaSO_4$ . Іони  $Ba^{2+}$ , що залишилися в розчині, відтитровують стандартним розчином трилону Б, з яким іони барію утворюють комплексні сполуки. Вміст сульфат-іонів розраховують за різницею витрат трилону Б, який іде на зв'язування іонів барію до і після осаджування сульфат-іонів. Оскільки досліджувана вода завжди містить іони  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ , які також утворюють комплексні сполуки з трилоном Б, то на присутність цих іонів потрібно ввести відповідні поправки.

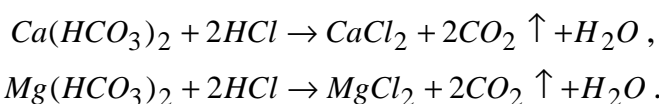
### Методика кількісного визначення сульфат-іонів [2]

**Дослід 1.** У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл проби води, циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину (для створення і підтримки рН ~ 10), додають шпателем 10–15мг сухої суміші

кристалів індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ . Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_1$ ), витрачений на титрування проби води. Таким чином, визначають загальний вміст іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  у воді (загальна твердість води).

**Дослід 2 (холостий дослід).** У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл дистильованої води і піпеткою додають 1 мл стандартного розчину  $BaCl_2$ , що містить іони магнію. *Іони магнію потрібні для більш точного встановлення точки еквівалентності.* Далі циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ . Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_2$ ), витрачений на титрування холостої проби води.

**Дослід 3.** У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл досліджуваної води, додають 2–3 краплі розчину індикатора метилового червоного ( $pT = 5,5$ ) і підкисляють пробу води 0,1 М розчином хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення. Колбу встановлюють на газовий пальник і кип'ятять 3–5 хв. від початку закипання. При цьому спостерігають, щоб протягом усього процесу кип'ятіння колір розчину залишався червоним. Якщо він стане блідим або жовтим, потрібно додати ще декілька краплин 0,1 М розчину  $HCl$ . *Присутність  $HCl$  потрібна для того, щоб гідрокарбонати кальцію і магнію перевести в добре розчинні хлориди кальцію і магнію (для збереження іонів кальцію і магнію), а кип'ятіння – для інтенсивного видалення  $CO_2$ , який утворюється в результаті реакцій:*



Після кип'ятіння до розчину додають 1 мл стандартного розчину  $BaCl_2$ , що містить іони магнію, і кип'ятять ще 10–15 сек. для більш повного осадження іонів  $SO_4^{2-}$  іонами  $Ba^{2+}$ .

Далі пробу води охолоджують 10–15 хв. і нейтралізують 0,1 М розчином  $NaOH$  до появи жовтого забарвлення. Потім до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ . Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_3$ ), витрачений на титрування проби води.

Вміст сульфат-іонів  $X$  (в ммоль/л) розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot C \cdot 1000}{V_4}, \text{ ммоль/л,}$$

де  $C$  – молярна концентрація еквівалента трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), моль/л;

$V_1$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  (дослід 1), мл;

$V_2$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $Ba^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  (дослід 2), мл;

$V_3$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  і надлишкового  $Ba^{2+}$ , що не зв'язався з сульфат-іонами (дослід 3), мл;

$V_4$  – об'єм проби води, мл.

Вміст сульфат-іонів  $Y$  (в мг/л) розраховують за формулою

$$Y(SO_4^{2-}) = X \left( \frac{1}{2} SO_4^{2-} \right) \cdot M \left( \frac{1}{2} SO_4^{2-} \right),$$

де  $M \left( \frac{1}{2} SO_4^{2-} \right)$  – молярна маса еквівалента іонів  $SO_4^{2-}$ , що дорівнює 48 г/моль;

## Лабораторна робота № 10

### Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора

#### 10.1. Самостійна підготовка

##### Проробити такі питання:

1. Які умови випадіння осадів?
2. Чим зумовлене використання  $K_2CrO_4$  в якості індикатору в методі Мора?
3. Який порядок випадіння осадів при титруванні хлорид-іонів розчином нітрату срібла в присутності хромату калію.

##### Загальні положення

Хлорид-іони, внаслідок своєї високої розчинності, завжди присутні в природних водах. Вони зумовлюють солоність морських і океанічних вод, а за своїм вмістом у прісних водоймах хлориди посідають третє місце після гідрокарбонат – і сульфат-іонів.

Кількісно визначення хлорид-іонів здійснюють методом Мора, згідно з ГОСТ 4245-72.

#### 10.2. Робота в лабораторії

##### Посуд, матеріали, реактиви

1. Піпетки місткістю 100, 50, 10, 1 мл.
2. Бюретки місткістю 25 мл.
3. Колби конічні місткістю 250 мл – 2 шт.
4. Крапельниця з фенолфталеїном.
5. Колориметрична пробірка.

6. 0,05М розчин  $\text{AgNO}_3$ .
7. Суспензія гідроксиду амонію.
8. 5%- вий розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )
9. 10%- ний розчин  $\text{AgNO}_3$ .
10. 0,1М розчин  $\text{NaOH}$  і 0,1 н. розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 10.3. Якісне визначення хлорид-іонів

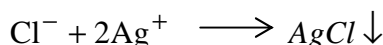
У колориметричну пробірку наливають 5 мл води і додають три краплини 10%– ного розчину нітрату срібла. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають за характером осаду або каламутності у відповідності до вимог табл.(10.1).

Таблиця 10.1 – Приблизне кількісне визначення хлорид-іонів

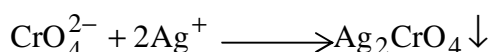
Характеристика осаду або каламутності	Вміст $\text{Cl}^-$ , мг/л
1. Опалесценція або слабка каламутність	1 – 10
2. Велика каламутність	10 – 50
3. Утворюються пластівці, осаджуються не одразу	50 – 100
4. Білий об'ємний осад	більш 100

### 10.4. Кількісне визначення хлорид-іонів

Кількісне визначення хлорид-іонів здійснюють аргентометричним методом Мора, який ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабо лужному середовищі ( $\text{pH}=6-10$ ) малорозчинного осаду хлориду срібла ( $\text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ )



Для встановлення кінця титрування використовують індикатор - хромат калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , який з надлишком іонів срібла утворює цеглисто-червоний осад хромату срібла ( $\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ )



Можливість титриметричного визначення хлоридів у присутності хромат-іонів пояснюється тим, що осад хлориду срібла менш розчинний, ніж осад хромату срібла

$$C_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л ;}$$

$$C_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л .}$$

Очевидно, що бурий осад хромату срібла почне утворюватися тільки після того, коли повністю випаде осад хлориду срібла.

Метод Мора застосовують для визначення хлоридів у воді з концентрацією понад 2 мг/л. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 100 мг/л. Визначенню хлоридів заважають сульфіти,

сульфіди та тіосульфати, які можна розкласти пероксидом водню в лужному середовищі. Фосфат – іони заважають при концентрації понад 25 мг/л, іони заліза – при концентрації більше 10 мг/л.

### Методика визначення

Якщо вода каламутна, її фільтрують крізь беззольний фільтр, промитий гарячою водою. Якщо вода має кольоровість вище 30<sup>0</sup>, пробу знебарвлюють додаванням гідроксиду амонію. Для цього до 200 мл проби додають 6 мл суспензії гідроксиду амонію і збовтують суміш до знебарвлення рідини. Потім пробу фільтрують крізь беззольний фільтр. Перші порції фільтру відкидають.

Залежно від результатів якісного визначення відбирають у конічну колбу 100 мл досліджуваної води (або менший її об'єм – 10–15 мл) і доводять до 100 мл дистильованою водою. Без розведення визначають хлориди в концентрації до 400 мг/л. рН проби води повинно бути в межах 6,5–10.

Якщо рН води невідоме, то до проби води необхідно додати 2 краплини фенолфталеїну (рТ = 9). При появі рожевого забарвлення прилити по краплях 0,1 М розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до знебарвлення.

В разі відсутності забарвлення необхідно нейтралізувати пробу води 0,1 М розчином NaOH до появи рожевого забарвлення, що зникає при збовтуванні.

Відміряний об'єм води вносять до двох конічних колб і додають по 1 мл розчину індикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Одну пробу титрують робочим розчином нітрату срібла до зміни жовто-цитринного забарвлення на цеглисто-червоне, а другу використовують як контрольну пробу. При значному вмісті хлоридів утворюється осад AgCl, що заважає визначенню. В цьому випадку до відтитрованої першої проби додають 2–3 краплини титрованого розчину NaCl до зникнення цеглисто-червоного відтінку, потім титрують іншу пробу, користуючись першою як контрольною.

Вміст хлорид – іону X (ммоль/л) обчислюють за формулою

$$X = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де  $C(\text{AgNO}_3)$  – молярна концентрація AgCl в робочому розчині, моль/л;

$V(\text{AgNO}_3)$  – об'єм розчину AgCl, витрачений на титрування, мл;

$M(\text{Cl}^-)$  – молярна маса хлорид – іона, що дорівнює 35,45 г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, взятий для титрування, мл.

Вміст хлорид – іону Y (мг/л) обчислюють за формулою

$$Y(\text{Cl}^-) = X(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{Cl}^-),$$

де  $M(\text{Cl}^-)$  – молярна маса хлорид – іона, що дорівнює 35,45 г/моль;

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-170-10 вміст хлорид-іонів у питній воді не повинен перевищувати 250 мг/л. Розбіжність між результатами повторних визначень при вмісті  $\text{Cl}^-$  від 20 до 200 мг/л – 2 мг/л, при більш високому вмісті – 2 відн. %.

## **Лабораторна робота № 11** **Кондуктометричний метод визначення солевмісту води**

### **11.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання:** кондуктометричний метод аналізу, питома й еквівалентна електропровідність, їх зв'язок, вплив на провідність розчинів концентрації електролітів і температури, рухливість іонів, стала кондуктометричної комірки, солевміст води.

### **11.2. Сутність кондуктометричного методу аналізу**

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідність розчину зумовлена наявністю в ньому іонів. Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм під впливом електричного поля характеризує електропровідність ( $W$ ). Значення електричної провідності розчину є зворотним до значення його електричного опору ( $R$ , Ом)

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (11.1)$$

У системі СІ величина  $\text{Ом}^{-1}$  має назву сименс (См).

Відомо, що електричний опір

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (11.2)$$

де  $\rho$  – питомий опір, Ом•м;

$\ell$  – довжина провідника, м;

$S$  – площа поперечного перерізу провідника,  $\text{м}^2$ .

Для розчинів:  $\ell$  – відстань між електродами, м;  $S$  – площа електродів,  $\text{м}^2$ .

Величину ( $\acute{\alpha}$ ) зворотну питомому опору ( $\rho$ ) називають **питомою електропровідністю**

$$\acute{\alpha} = \frac{1}{\rho}. \quad (11.3)$$

Беручи до уваги рівняння (11.2), вираз для питомої електропровідності набуває вигляду

$$\acute{\alpha} = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (11.4)$$

Її вимірюють в  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  (або  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) і вона дорівнює електричній провідності об'єму розчину, що знаходиться між паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного та мають площу поверхні  $1 \text{ м}^2$ . Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр ( $\text{см}^3$ ). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$  (або  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Рівняння (11.4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Згідно з законом Ома і беручи до уваги рівняння (11.2)

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot \ell}, \quad (11.5)$$

де  $I$  – сила струму, А;  $U$  - напруга, В.

Тоді, беручи до уваги рівняння (11.4)

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{I}{U}. \quad (11.6)$$

Якщо  $S = 1 \text{ м}^2$ ,  $\ell = 1 \text{ м}$  і  $U = 1 \text{ В}$ , то очевидно, що фізичний сенс питомої електропровідності  $\kappa$  – це електропровідність, яка чисельно дорівнює силі струму  $I$ , що проходить крізь шар розчину з поперечним перерізом  $1 \text{ м}^2$ , при дії градієнту потенціалу 1 В на одиницю довжини.

Електропровідність розчинів суттєво залежить від температури. Підвищення температури на 1 К призводить до зростання питомої електропровідності на 2–2,5%. Це пов'язано зі зменшенням в'язкості розчину, гідратації іонів і зростанням ступеню дисоціації слабого електроліту.

Залежність питомої електропровідності  $\kappa$  розбавлених розчинів від температури визначена емпірично і має вигляд рівняння

$$\kappa = \kappa_{298} \cdot [1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2], \quad (11.7)$$

де  $\kappa$  - питома електропровідність при 298 К;  $a$  і  $b$  - температурні коефіцієнти електропровідності.

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  залежать від природи електроліту: для сильних кислот  $a = 0,0164$ ; для сильних лугів  $a = 0,019$ ; для солей  $a = 0,022$ ;  $b = 0,0163(a - 0,0174)$ .

### 11.3. Робота в лабораторії

#### Прилади, посуд і реактиви

1. Прилад для вимірювання опору.
2. Кондуктометрична комірка.
3. Мірні колби місткістю 100 мл.
4. Піпетки ємкістю 5, 10, 20, 25, 50 мл.

5. Стандартний 0,02М розчин  $KCl$ .

6. Робочий розчин із солемістом 3 г/л.

У водах, до складу яких входять переважно неорганічні сполуки (більшість поверхневих вод), питома електропровідність є приблизним показником концентрації неорганічних електролітів.

**Мета роботи** – засвоїти методику визначення питомої електропровідності з метою оцінки солемісту води.

### Порядок вимірювання питомої електропровідності

Безпосередньо в прямій кондуктометрії вимірюють не питому електропровідність, а електричний опір досліджуваного розчину ( $R_x$ ). Це проводиться компенсаційним методом - методом компенсації невідомої величини опору досліджуваного розчину опором, що виставляють на магазині опорів. Опір розчину вимірюють за допомогою змінного струму високої частоти. При використанні постійного струму виникає електроліз розчину та поляризація електродів, що різко змінює опір розчину. Застосовують платинові електроди з великою активною поверхнею, для цього на платинову поверхню електродів додатково наносять шар пухкої аморфної платини.

### Методика виконання роботи

#### 1. Визначення сталої кондуктометричної комірки

Електричний опір ( $R_x$ ) вимірюють за допомогою кондуктометричної комірки – скляної посудини з впаяними платиновими електродами. Відстань між електродами ( $\ell$ ) чітко зафіксована і за будь-яких умов має залишатися сталою. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів ( $S$ ), практично неможливо. Але співвідношення ( $K_{ком.} = \frac{\ell}{S}$ ), що отримало назву **сталого кондуктометричної комірки**, можна визначити експериментально. Відомо, що питома електропровідність

$$\acute{\alpha} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} = K_{ком.} \cdot \frac{1}{R},$$

тоді стала комірки

$$K = \acute{\alpha} \cdot R \quad (M^{-1}). \quad (11.8)$$

Стала комірки – індивідуальна характеристика кожної комірки. Для її визначення достатньо виміряти опір розчину будь-якої речовини, питома електропровідність якого відома за умов різних температур. Зазвичай для визначення сталої комірки використовують стандартний 0,02М розчин  $KCl$ , питома електропровідність якого за умов різних температур наведена в табл. 11.1



**Таблиця 11.1.** Питома електропровідність 0,02М розчину  $KCl$  ( $Om^{-1} \cdot m^{-1}$ ) при різних температурах

$t^{\circ}C$	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
$\acute{\epsilon}$	0,209	0,219	0,229	0,239	0,250	0,260	0,271	0,281	0,292	0,303	0,314
	3	3	4	7	1	6	2	9	7	6	6

Очевидно, що тоді

$$K_{ком.} = \acute{\epsilon}_{KCl} \cdot R_{KCl} \cdot \quad (11.9)$$

**Практично** сталу комірку визначають таким чином: суху й чисту комірку заповнюють 0,02М розчином  $KCl$  до певної позначки. Фіксують температуру розчину і методом компенсації тричі виміряють опір розчину. Різниця між паралельними вимірами не повинна бути більшою за 2–3 Ом. Для розрахунків беруть середнє значення опору. Користуючись даними табл. 11.1 за допомогою рівняння (11.9) розраховують сталу комірку.

**2. Приготування серії стандартних розчинів** з відомим солемістом і визначення їх питомої електропровідності

Для приготування серії стандартних розчинів використовують вихідний робочий розчин з солемістом 3 г/л. Стандартні розчини готують у мірних колбах на 100 мл шляхом розведення вихідного розчину в співвідношеннях 1:0; 1:1; 1:3; 1:4; 1: 7; 1: 9. Таким чином одержують 6 стандартних розчинів (з урахуванням вихідного робочого розчину) з концентраціями 3,0; 1,5; 0,75; 0,6; 0,375; 0,3 г/л відповідно.

Для кожного з 6 розчинів вимірюють опір (*перед кожним виміром електроди ретельно промивають дистильованою водою –кількаразовим занурюванням і тільки після того, як вода стече з них, занурюють у вимірювальну комірку!*). Питому електропровідність обчислюють за формулою

$$\acute{\epsilon} = \frac{K_{ком.}}{R_x} \quad (11.10)$$

Результати вимірів і обчислень занотовують до табл. 11.2. За даними таблиці будують градуювальний графік у координатах  $\acute{\epsilon}(Om^{-1} \cdot m^{-1}) - C$  (г/л).

### 3. Визначення солемісту досліджуваної води

Виміряють опір води, що досліджують, обчислюють питому електропровідність і за градуювальним графіком знаходять солеміст. Результати занотовують до табл. 11.2.

**Таблиця 11.2** – Результати вимірів і обчислень

Розчини	Солевміст (С), г/л	$R_x$ , Ом	$\alpha$ , $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$
0,02М $KCl$			
1:9			
1:7			
1:4			
1:3			
1:1			
1:0			
<b>Вода, що досліджують</b>			

Слід підкреслити, що визначений солевміст води, що досліджують, повинен співпадати або бути близьким до підсумкової концентрації неорганічних солей (мг/л), яка була розрахована за сумою результатів окремих визначень кожного іону.

## **Лабораторна робота № 12** **Визначення вмісту загального заліза**

### **12.1. Самостійна робота**

#### **Проробити такі питання**

1. У вигляді яких сполук знаходиться залізо в природних водах?
2. Який гранично припустимий вміст заліза у воді, придатної для питних цілей?
3. До чого приводить надлишковий вміст заліза у воді?
4. Якими методами може бути визначений вміст заліза у воді?
5. У чому полягає сутність фотометричного аналізу?
6. Що таке стандартні й нульові розчини?
7. Як будують калібрований графік, у чому його призначення?

### **12.2. Загальні положення**

Залізо постійно міститься в поверхневих і підземних водах у вигляді іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ . Підвищений вміст заліза у воді надає їй буре забарвлення і залізистий присмак. Крім того, наявність у воді солей заліза (II) сприяє розвитку залізистих бактерій, колонії яких, а також продукти їхньої життєдіяльності забивають каналізаційні труби.

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустима концентрація заліза в питній воді не повинна перевищувати 0,2 мг/л, у воді водоймищ 0,5 мг/л.

### 12.3. Робота в лабораторії Посуд, матеріали, реактиви, прилади

1. Бюретка місткістю 25 мл.
2. Пробірки діаметром 10-15 мм.
3. Циліндри колориметричні місткістю 100 мл.
4. Стандартний розчин заліза:

а) головний розчин - 0,8636 г залізо-амонійних галунів  $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  розчиняють у невеликій кількості дистильованої води в мірній колбі на 1 л, додають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти густиною  $1,19 \text{ г/см}^3$  і доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину містить 0,1 мг заліза.

б) робочий розчин - 50 мл основного стандартного розчину розбавляють до 1 л дистильованою водою (щораз готують свіжий розчин). 1 мл розчину містить 0,005 мг заліза.

5. Хлоридна кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

6. Хлоридна кислота (1:1).

7. 50%- вий розчин роданіду амонію або калію -  $NH_4SCN$  або  $KSCN$  (50 г роданіду розчиняють у 50 мл води)

8. Персульфат амонію  $(NH_4)_2S_2O_8$  (ч.д.а.).

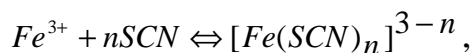
9. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72; зелений светофільтр ( $\lambda = 490-530 \text{ нм}$ )

10. Кювета товщиною 2 см.

Роздільне визначення іонів заліза (II) і (III) у воді необхідно проводити безпосередньо біля джерела водопостачання тому, що залізо (II) на повітрі швидко окислюється до заліза (III) й випадає в осад. У тих випадках, коли немає можливості виконувати визначення на місці відбору проб, їх консервують. Для цього проби води підкислюють розчином  $HCl$  (1:1) з розрахунку 10 мл розчину соляної кислоти на 250 мл відібраної води.

### 12.4. Якісне визначення вмісту заліза з наближеною кількісною оцінкою

Якісне визначення концентрації загального заліза (III) базується на взаємодії в сильно кислому середовищу заліза (III) і роданіду амонію з утворенням забарвленої в червоний колір комплексної сполуки роданіду заліза (III):



де  $n = 1-6$ .

Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації заліза (III) у воді.

**Хід визначення.** В пробірку наливають 10 мл досліджуваної води, вносять дві краплі концентрованої соляної кислоти, кілька кристалів персульфату амонію (для окиснення  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ ) і 0,2 мл роданіду амонію або калію. Наближений вміст заліза визначають відповідно до табл.12.1:

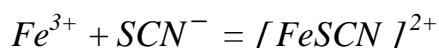
**Таблиця 12.1** – Якісне визначення вмісту загального заліза

Забарвлення при розгляді збоку	Забарвлення при розгляді зверху	Вміст заліза (Ш), мг/л
Забарвлення немає	Забарвлення немає	< 0,05
Ледь помітне жовтувато-рожеве	Надзвичайно слабке жовтувато-рожеве	0,1
Дуже слабке жовтувато-рожеве	Слабко жовтувато – рожеве	0,25
Слабке жовтувато – рожеве	Світло жовтувато – рожеве	0,5
Світло жовтувато-рожеве	Жовтувато-рожеве	1,0
Сильно жовтувато – рожеве	Жовтувато – червоне	20
Світло жовтувато – червоне	Яскраво червоне	>2,5

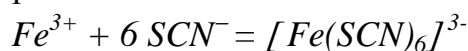
### 12.5. Кількісне визначення загального вмісту заліза фотометричним методом з роданідом

Сутність фотометричного методу аналізу для визначення концентрації розчинених речовин (іонів) наведена в 3.3.3.

Визначення вмісту загального заліза з роданідом амонію (калію) фотометричним методом засновано на здатності іонів тривалентного заліза утворювати з роданід - іоном ряд комплексних сполук червоного кольору. При поступовому додаванні роданистого амонію (калію) до розчину заліза (111) спочатку відбувається наступна реакція:



При подальшому збільшенні концентрації роданід - іонів відбувається утворення комплексів з більшою кількістю координованих груп, причому максимальне їхнє число дорівнює шести:



Інтенсивність забарвлення комплексів з різною кількістю координованих роданід - іонів неоднакова; вона тим більша, чим більше роданід - іонів утримується в комплексній групі. Тому дуже важливо, щоб концентрація роданіду була досить великою й чітко однаковою як в аналізованому, так і в стандартному (еталонному розчині). Необхідно, щоб розчин був помітно кислим, тому що при збільшенні *pH* має місце гідроліз солей заліза й утворення основних солей або гідроксидів. У цьому випадку забарвлення при додаванні роданід - іона може зовсім не з'явитися.

## Хід визначення загального вмісту заліза (III)

### 1. Побудова градуувального графіка

З головного стандартного розчину заліза (III), що містить 0,1 мг заліза в 1 мл розчину, готують робочий розчин, що містить 0,005 мг заліза (III) в 1 мл розчину.

Потім у 7 мірних колб місткістю 50 мл послідовно додають 0,2– 0, 5– 1–2–5 – 10–20 мл робочого розчину заліза ( 1 мл розчину містить 0,005 мг заліза). До кожної проби додають по 2 мл хлоридної кислоти ( 1:1) і 50% - ного розчину роданіду амонію (калію) і дистильованою водою доводять до позначки. Отримані в такий спосіб розчини мають концентрацію заліза (III) відповідно 0,02–0,05– 0,1– 0,2– 0,5– 1–2 мг/л. Усі розчини забарвлюються в червоний колір різної інтенсивності, пропорційно концентрації заліза (III). Через 5 хв. проводять фотометричне визначення заліза, використовуючи **зелений** світлофільтр ( $\lambda = 490-530$  нм) і кювету товщиною 2 см. За розчин порівняння беруть дистильовану воду. Для побудови градуувального графіка на осі ординат відкладають значення оптичної густини відповідних розчинів, а на осі абсцис - відповідні їм величини концентрацій заліза (III).

### 2. Визначення вмісту загального заліза у воді

При загальному вмісті заліза у воді до 3 мг/л, визначення заліза виконують без розведення проби дистильованою водою. В мірну колбу місткістю 50 мл наливають  $\approx$  20–30 мл досліджуваної води, додають 2 мл розчину хлоридної кислоти (1:1), кілька кристалів персульфату амонію (для окислення Fe (II) в Fe (III)) і інтенсивно перемішують протягом 3 хв. Потім додають 2 мл розчину роданіду амонію (калію), знову перемішують і через 3 хв. фотометрують. За градуувальним графіком знаходять загальний вміст заліза у воді.

### 3. Визначення вмісту заліза (III)

Вміст Fe (III) у воді визначають аналогічно (див. пункт 2.), але без додавання персульфату амонію.

### 4. Визначення вмісту заліза (II)

Вміст Fe (II) знаходять, віднімаючи з загального вмісту заліза (пункт 2) вміст Fe (III) (пункт 3).

## Лабораторна робота 13

### *Визначення вмісту мінеральних азотовміщуючих речовин у воді*

#### 13.1. Самостійна підготовка

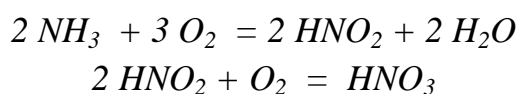
##### Проробити такі питання:

1. Що є джерелом сполук азоту в природних водах?
2. Які неорганічні форми азоту можуть бути присутніми у воді і як вони характеризують ступінь забруднення води?
3. Як впливає підвищений вміст нітратів на організм людини?

## 13.2. Загальні відомості

Іони  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  утворюються у воді, головним чином, у результаті розкладання білкових сполук, які потрапляють у водойми зі стічними побутовими й промисловими водами. Білкові сполуки під впливом мікроорганізмів розкладаються до кінцевого продукту – аміаку. Тому наявність аміаку завжди є свідомством забруднення води побутовими стічними водами – така вода не придатна для питних цілей. Амонійний азот може бути мінерального (при відновленні неорганічних азотистих сполук) і рослинного (при гнитті рослинних залишків) походження.

Розчинений у воді аміак при окисненні киснем повітря під впливом бактерій *Nitrosomonas* і *Nitrobacter* поступово перетворюється в нітритну ( $HNO_2$ ), а потім нітратну ( $HNO_3$ ) кислоти:



Перша стадія окиснення протікає значно швидше, ніж друга. За наявністю у воді тієї чи іншої форми азоту, можна судити про момент забруднення води: наявність у воді аміаку (амонійного азоту) і відсутність нітритів свідчить про недавнє забруднення; спільна їх наявність – про те, що з моменту забруднення пройшов певний проміжок часу; відсутність аміаку за наявністю нітритів і особливо нітратів свідчить про те, що забруднення води відбулося давно і вода самовідновилася.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустимі концентрації різних форм азоту у воді не повинні перевищувати:**

іонів  $NH_4^+$  0,5 мг/л; іонів  $NO_2^-$  0,5 мг/л; іонів  $NO_3^-$  50 мг/л.

## 13.3. Визначення сумарного вмісту аміаку і $NH_4^+$ - іонів

### Посуд, реактиви, прилади

1. Пробірки діаметром 13–14 мм.
2. Колби місткістю 50 мл.
3. Піпетки місткістю 1, 2, 5, 50 мл.
4. Безаміачна вода. Усувають сліди аміаку фільтруванням дистильованої води крізь катіоніт у  $H^+$  формі або активоване вугілля. Перевіряють на наявність аміаку реактивом Несслера. Безаміачна вода використовується для приготування стандартних розчинів і розведення проб.
5. Реактив Несслера: використовують готовий реактив Несслера або готують наступним чином – 10 г йодиду ртуті (II) розтирають з невеликою кількістю дистильованої води, додають 5 г йодиду калію і охолоджений розчин луку (20 г  $KOH$  в 50 мл дистильованої води), суміш переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

6. Сегнетова сіль (тартрат калію-натрію ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), 50% розчин. У безаміачній воді при нагріванні розчиняють 500 г сегнетової солі, доводять об'єм до 1 л і фільтрують. Додають 5–10 мл реактиву Несслера. Після освітлення і перевірки на повноту осадження аміаку реактив придатний до вживання.

7. Стандартні розчини хлориду амонію: а) **головний розчин**: хлорид амонію  $NH_4Cl$  висушують до постійної маси при  $100 - 105^{\circ}C$ . Розчиняють 2,965 г солі в дистильованій безаміачній воді в мірній колбі на 1 л і доводять об'єм до позначки тією ж водою, додають 2 мл хлороформу. Вміст іонів амонію: 1 мг/мл.

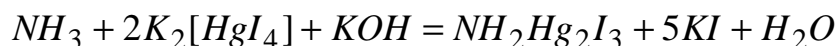
б) **Робочий розчин**. Розбавляють 5 мл основного розчину в мірній колбі місткістю 100 мл безаміачною водою до мітки. Вміст іонів амонію в розчині 0,05 мг/мл. Робочий розчин застосовують свіжоприготовленим.

8. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М; кювети товщиною 2–5 см (залежно від концентрації аміаку); **синій світлофільтр** ( $\lambda = 420 - 450$  нм).

*Визначення проводять відразу ж після відбору проби, або пробу зберігають при  $3 - 4^{\circ}C$ , або додають 1 мл  $H_2SO_4$  на 1 л проби, або 2-4 мл хлороформу на 1л.*

Визначення аміаку та іонів  $NH_4^+$  у воді проводять згідно до ГОСТ 4192-82.

**Принцип методу визначення аміаку та іонів  $NH_4^+$** . Метод базується на здатності аміаку та іонів амонію утворювати з лужним розчином реактиву Несслера ( $K_2HgI_4 + KOH$ ) в присутності сегнетової солі ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ) забарвлені в жовтий колір комплексної сполуки трийодиду меркурамонію:



При вмісті аміаку у воді до 2 мг/л розчин забарвлюється в жовтий колір, а при більших – з'являється бурий осад. Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації аміаку й іонів амонію, вимірюється на фотоколориметрі при довжині хвилі 420–450 нм (**синій світлофільтр**). Чутливість методу 0,05 мг/л.

Сегнетову сіль додають для запобігання утворення й випадіння осаду  $Mg(OH)_2$  (іони  $Mg^{2+}$  присутні у воді, а іони  $OH^-$  вводяться у воду з реактивом Несслера).

### Якісне визначення

**Хід визначення.** В пробірку діаметром 13-14 см наливають 10 мл досліджуваної води, додають 0, 2–0,3 мл 50% – вого розчину сегнетової солі й 0,2 мл реактиву Несслера.

Через 10–15 хв. проводять приблизне визначення за табл. 13.1.

**Таблиця 13.1** – Орієнтовний вміст азоту аміаку і  $NH_4^+$

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст азоту аміаку ( $NH_4^+$ ), мг/л
Немає	Немає	<0,05
Немає	Надзвичайно слабке жовтувате	0,1
Надзвичайно слабке Жовтувате	Слабко –жовтувате	0,3
Дуже слабке жовтувате	Жовтувате	0,5
Слабко –жовтувате	Світло –жовте	1,0
Світло –жовте	Жовте	2,5
Жовте	Бурувато –жовте	5,0
Каламутне, різко-жовте	Буре, розчин мутний	> 10
Інтенсивно –буре, розчин мутний	Буре, розчин мутний	> 10

### Кількісне визначення фотометричним методом

Кількісне визначення сумарного вмісту аміаку й іонів  $NH_4^+$  проводять фотометричним методом (сутність фотометричного методу аналізу наведена в 3.3.3.), згідно з ГОСТ 4192-82.

#### Методика визначення

##### 1. Побудова градуувального графіка

Виходячи з попередньої якісної оцінки вмісту азоту аміаку(іонів амонію) у воді, готують серію стандартних розчинів для побудови градуувального графіка.

Для цього в ряд мірних колб місткістю 50 мл послідовно вносять 0–0,5–1–1,5–2–3 мл робочого стандартного розчину (1 мл розчину містить 0,05 мг іонів  $NH_4^+$ ) і доводять безаміачною водою до позначки. Отримані в такий спосіб розчини мають концентрацію іонів  $NH_4^+$  відповідно 0–0,5–1–1, 5–2–3 мг/л. До кожного розчину додають піпеткою по 1 мл розчину сегнетової солі й реактиву Несслера, збовтують і витримують точно 10 хв. Фотометрують у кюветах 2–5 см (залежно від концентрації), з синім світлофільтром ( $\lambda= 420–450$  нм). За нульову пробу беруть безаміачну воду, до якої додані ті ж реактиви, що й до стандартних розчинів. Забарвлення стійке 1 год.

Градуувальний графік будують у координатах оптична густина – концентрація іонів  $NH_4^+$  (мг/л).

##### 2. Визначення вмісту аміаку і $NH_4^+$ - іонів у пробі води

У колбу на 50 мл наливають досліджувану воду, додають по 1 мл сегнетової солі й реактиву Несслера, витримують 10 хв. і фотоколориметрують відносно



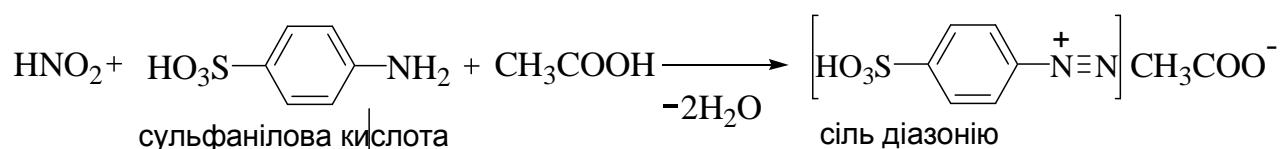
нульової проби. Сумарний вміст аміаку й іонів  $NH_4^+$  (мг/л) знаходять за градувальним графіком.

### 13.4. Визначення вмісту $NO_2^-$ - іонів

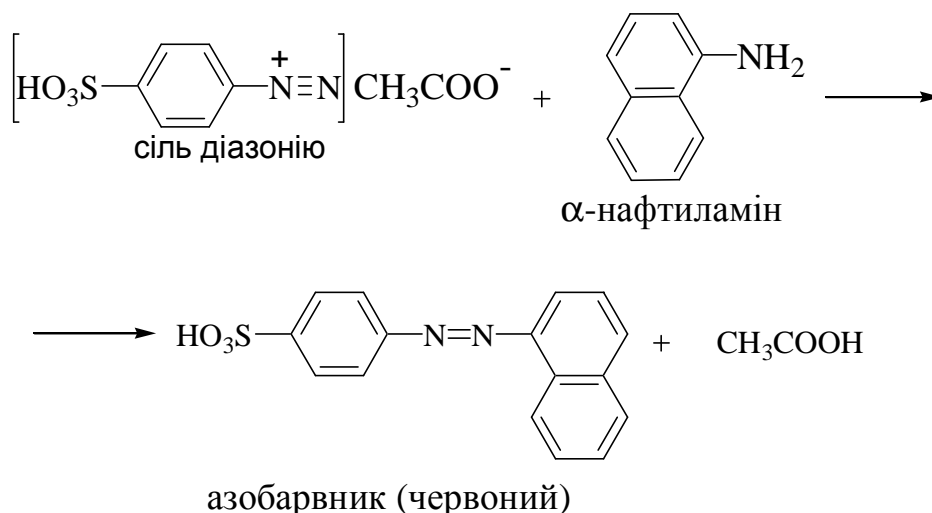
Нітриди – нестійкі сполуки, тому їх слід визначати одразу після відбору проб води. Якщо це неможливо, то пробу води необхідно консервувати додаванням 1 мл сульфатної кислоти або 2–4 мл хлороформу на 1 л відібраної проби.

**Принцип методу.** Метод ґрунтується на здатності іонів  $NO_2^-$  утворювати забарвлені в червоний колір азосполуки з реактивом Гресса. Реактив Гресса являє собою суміш  $\alpha$ -нафтиламіну та сульфанілової кислоти в 12% -вому розчині оцтової кислоти. Реакція протікає в дві стадії.

Спочатку азотиста кислота  $HNO_2$ , що утворюється в кислому середовищі в присутності іонів  $NO_2^-$ , взаємодіє з сульфаніловою кислотою з утворенням солі діазонію:



а потім сіль діазонію вступає в реакцію з  $\alpha$ -нафтиламіном (реакція азосполучення) з утворенням азобарвника червоного кольору



Інтенсивність забарвлення, пропорційна вмісту нітритів, виміряють на фотоелектроколориметрі з зеленим світлофільтром ( $\lambda = 490 - 530$  нм).

### **Реактиви, посуд, прилади**

1. Пробірки діаметром 13–14 мм.
2. Колби місткістю 50 мл.
3. Піпетки місткістю 1, 2, 5, 50 мл.
4. Реактив Грисса, сухий реактив або 10% розчин у 12 % розчині оцтової кислоти. Якщо немає готового препарату, то його готують у такий спосіб:  
а) 0,5г сульфанілової кислоти розчиняють у 150 мл 12% розчині оцтової кислоти; б) 0,1г  $\alpha$ -нафтиламіну розчиняють при нагріванні в 20 мл дистильованої води, фільтрують і змішують з 150 мл 12% розчину оцтової кислоти. Розчини зберігають окремо на холоді протягом 2-х місяців. Перед застосуванням одну частину розчину «а» змішують з рівною за об'ємом частиною розчину «б».  
Суміш зберігають у склянці з темного скла. Реактив повинен бути безбарвним. Допускається слабко-рожеве забарвлення, яке зникає при розведенні 1:40. Якщо забарвлення не зникає, то реактив знебарвлюють цинковим пилом і для аналізу використовують відстояний безбарвний розчин.
5. Оцтова кислота, 12 %- вий розчин. Дистильованою водою розбавляють 25 мл крижаної оцтової кислоти до 200 мл.
6. Стандартні розчини  $NaNO_2$ : а) **головний стандартний розчин** – у мірній колбі на 1 л у бідистильованій воді розчиняють 1,497 г висушеного при  $105^0$  С нітриту натрію  $NaNO_2$  і доводять об'єм до позначки. В 1 мл міститься 1 мг  $NO_2^-$ . Розчин консервують, додаючи 1 – 2 мл хлороформу; б) **робочий розчин** – 1 мл головного стандартного розчину  $NaNO_2$  вміщують у мірну колбу на 1 л і доводять дистильованою водою до позначки.  
В 1 мл цього розчину міститься 0,001 мг  $NO_2^-$  - іонів. Застосовують свіжеприготовленим.
7. Фотоелектроколориметр ЛМФ–72 М; кювети товщиною 2–5 см; **зелений** світлофільтр ( $\lambda = 490-530$  нм).

### 13.4.2. Якісне визначення вмісту $NO_2^-$ - іонів з приблизною кількісною оцінкою

У пробірку діаметром 13–14 мм наливають 10 мл досліджуваної води, додають декілька кристалів реактиву Грисса або 1 мл 10 % - вого розчину реактиву Грисса і нагрівають до  $70 - 80^{\circ} C$  на водяній бані. Через 10 хв. забарвлення, що з'явилося, порівнюють зі шкалою візуального визначення вмісту нітрит-іонів ( табл.13. 2).

**Таблиця 13.2** – Орієнтовний вміст  $NO_2^-$  - іонів

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст нітритів, мг/л
Немає	Немає	<0,003
Немає	Надзвичайно слабо-рожеве	0,003
Ледь помітне рожеве	Дуже слабо-рожеве	0,007
Дуже слабо-рожеве	Слабо-рожеве	0,013
Слабо рожеве	Світло-рожеве	0,05
Світло-рожеве	Рожеве	0,10
Рожеве	Сильно-рожеве	0,20
Сильно-рожеве	Червоне	0,50
Червоне	Яскраво-червоне	1,00

### 13.4.3. Кількісне фотометричне визначення вмісту $NO_2^-$ - іонів

Виходячи з наближеної кількісної оцінки вмісту нітрит-іонів готують розчини для побудови градуювального графіка.

#### Методика визначення

##### 1. Приготування робочого розчину

1 мл головного стандартного розчину  $NaNO_2$  вміщують у мірну колбу на 1 л і доводять дистильованою водою до позначки. В 1 мл цього розчину міститься 0,001 мг  $NO_2^-$  –іонів.

##### 2. Побудова градуювального графіку

У ряд мірних колб на 50 мл послідовно вносять робочий стандартний розчин  $NaNO_2$  у кількості 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0;10; 15 мл і доводять до позначки дистильованою водою. Концентрація  $NO_2^-$  –іонів у цих розчинах відповідно дорівнює:

0 – 0,004 – 0,01–0,02– 0,04– 0,1–0,2– 0,3 мг/л.

У колби додають 0,1 г сухого реактиву Грисса або 5 мл 10 % вого розчину реактиву Грисса і перемішують. Забарвлення з'являється через 40 хв. без нагрівання або через 10 хв. при нагріванні на водяній бані при  $50- 60^{\circ} C$  і зберігається незмінним протягом 3 годин. Через 40 хв. розчини фотометрують у

кюветах з товщиною оптичного шару 2 –5 см з зеленим світлофільтром ( $\lambda = 490\text{--}530$  нм) відносно нульової проби, до якої доданий реактив Грисса.

Градуювальний графік будують у координатах оптична густина - вміст нітритів (мг/л).

### **3. Визначення вмісту нітрит-іонів в аналізованій пробі води**

У колбу на 50 мл наливають пробу води, додають 0,1 г сухого реактиву Грисса або 5 мл 10%-вого розчину реактиву Грисса й перемішують. Через 40 хв. (без нагрівання) або 10 хв. (при нагріванні на водяній бані при  $50 - 60^{\circ}\text{C}$ ) вимірюють оптичну густина розчину. Вміст нітритів (мг/л) знаходять за градуювальним графіком.

### **13.5. Визначення вмісту $\text{NO}_3^-$ - іонів потенціометричним методом**

#### **Загальні положення**

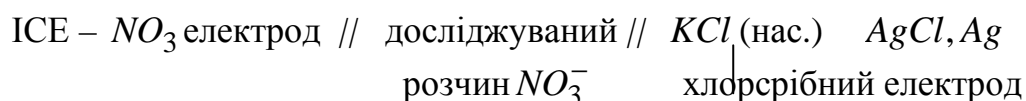
Визначення  $p\text{NO}_3$  досліджуваної води здійснюють потенціометричним методом за допомогою іономера лабораторного І –160 М. При вимірюванні  $p\text{NO}_3$  розчинів достатньо відкалібрувати прилад за двома контрольними розчинами з відомими значеннями  $p\text{NO}_3$ , а потім одразу визначити  $p\text{NO}_3$  досліджуваної води.

Для визначення вмісту  $\text{NO}_3^-$  –іонів у воді в якості індикаторного електроду використовують плівковий іон –селективний електрод ЕЛІС–121  $\text{NO}_3$  (ІСЕ –  $\text{NO}_3$ ), потенціал якого є функцією концентрації іонів  $\text{NO}_3^-$  в розчині. Електрод порівняння – хлорсрібний електрод ЕВЛ–1М3.1, потенціал якого є сталим і не залежить від концентрації іонів  $\text{NO}_3^-$ . Діапазон вимірювання  $p\text{NO}_3$  від 0,3 до 4,3; величина  $p\text{H}$  розчину, що аналізують повинна бути в межах 2–10.

*Контрольним параметром перевірки придатності електроду ЕЛІС – 121  $\text{NO}_3$  є стале значення потенціалу електроду в 0,01 М розчині  $\text{KNO}_3$  відносно хлорсрібного електроду порівняння. Значення цього потенціалу при  $20^{\circ}\text{C}$  повинно бути в межах  $420 \pm 30$  мВ.*

Перед початком роботи ІСЕ–  $\text{NO}_3$  електрод вимочують 24 години в 0,01 М розчині  $\text{KNO}_3$  при кімнатній температурі. Електрод зберігають у розчині  $\text{KNO}_3$ , не допускаючи висихання його індикаторної частини. Перед виміром електрод калібрують не менше, ніж за двома контрольними розчинами  $\text{KNO}_3$  різних концентрацій, що охоплюють початок і кінець вимірюваного діапазону  $p\text{NO}_3$ .

Вимірювальний ланцюг при калібруванні електродів і вимірах активностей ( $pNO_3$ ) складають у такий спосіб:



Пробу відбирають і аналізують у день проведення аналізу її консервують, додаючи на 1 л води 2 -4 мл хлороформу або 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Об'єм проби води для визначення вмісту нітратів не повинен бути меншим за 200 мл.

### **Робота в лабораторії** **Посуд, реактиви, прилади**

1. Іономер І-160 М.
2. Плівковий іон – селективний електрод для виміру активності іонів  $NO_3^-$  (ЕЛІС – 121  $NO_3$ ).
3. Допоміжний хлорсрібний електрод (ЕВЛ-1М3.1).  
*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з інструкціями, наведеними в паспортах до електродів.*
4. Мірні колби ємністю 100 мл
5. Піпетки ємністю 10 мл.
6. **Головний** стандартний 1М розчин  $KNO_3$ : 10,1 г  $KNO_3$  розчиняють у мірній колбі ємністю 100 мл.

### **Методика визначення**

#### **1. Приготування контрольних робочих розчинів**

З головного стандартного 1 М розчину  $KNO_3$  шляхом послідовного десятикратного розведення в колбах на 100 мл готують 4 контрольні робочі розчини (інтервал концентрацій від  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  моль/л) з відомими значеннями  $pNO_3$  і коефіцієнтів активності  $\gamma_{\pm}$  (табл.13.3).

**Таблиця 13.3.**

Концентрація контрольного робочого розчину С, моль/л	$\gamma_{\pm}$	$pNO_3 = -\lg a_{NO_3^-}$
0,0001	0,98	4,0
0,001	0,96	3,02
0,01	0,90	2,05
0,1	0,76	1,13
Досліджувана вода		

## 2. Порядок роботи на іономірі I-160M при визначенні $pNO_3$

1. Перед експлуатацією прилад необхідно ввімкнути й прогріти протягом 30 хв.

2. Для проведення вимірів вимірювальний (іон – селективний) і допоміжний (хлорсрібний) електроди встановити на штатив і підключити відповідно до гнізд «ИЗМ.» і «ВСП.» приладу.

3. **Вибір каналу вимірювання** (іономір має 9 каналів). Натисканням кнопок ◀ або ▶ встановити курсор на цифру, що позначає номер каналу. Кнопками ▲ або ▼ вибрати номер каналу. Натиснути кнопку «ВВОД».

4. Робота в режимі «УСТАНОВКА»

4.1. Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати режим «УСТАНОВКА», натиснути кнопку «ВВОД». У режимі «УСТАНОВКА» необхідно:

4.1.1. Вибрати «Вид іонів» ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$  тощо). При вимірюванні  $pNO_3$  слід вибрати  $NO_3^-$ . Після вибору натисніть кнопку «ВВОД».

4.1.2. Вибрати одиниці вимірювання «Размерность» ( $pX$ ). Після вибору натисніть кнопку «ВВОД».

5. Робота в режимі «НАСТРОЙКА»

5.1. Натисканням кнопки «Режим» вибрати режим «НАСТРОЙКА» і натиснути кнопку «ВВОД».

*Для настройки приладу в режимі вимірювання активності  $pNO_3$  використовують два контрольних робочих розчина з відомими значеннями  $pNO_3$ . В якості першого контрольного розчину доцільно використовувати розчин,  $pNO_3$  якого є близьким до початку, а другого –*

*до кінця діапазону вимірювання  $pNO_3$ . Контроль настройки здійснюють за третім контрольним розчином у режимі «ИЗМЕРЕНИЕ»*

Перед кожним занурюванням електродів у контрольний розчин або пробу води обов'язково необхідно робочі частини електродів промити дистильованою водою, а залишки крапель води обережно видалити (без тертя) фільтрувальним папером!!

5.2. **Настройка за першим контрольним розчином**

5.2.1. Занурити електроди і термометр в перший контрольний розчин таким чином, щоб робочі частини електродів не торкалися один одного, стінок і дна стаканчика.

5.2.2. **Установка температури розчинів**

Іономір може працювати при автоматичній (« $T_a$ ») або ручній (« $T_p$ ») установці температури. Ручну установку використовують при постійній температурі розчинів. Для **ручної установки** температури необхідно: натисканням кнопки ▶ перемістити курсор у поле значення наявної температури, що показує термометр. Ввести необхідне значення температури, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶ і натиснути кнопку «ВВОД».

5.2.3. Дочекатися встановлення стабільного значення температури і Е (ЕРС) у правому верхньому куті приладу (не менше 3 хв.).

При цьому на дисплеї виводиться значення  $pNO_3$  першого контрольного розчину.

Якщо визначене приладом  $pNO_3$  співпадає з теоретичним значенням  $pNO_3$  контрольного розчину (див. табл. 13.3), то натискають кнопку «ВВОД»;

Якщо визначене приладом  $pNO_3$  не співпадає з теоретичним значенням  $pNO_3$  контрольного розчину, то необхідно відкоригувати значення  $pNO_3$ , котре виводиться на дисплей, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶, після чого натиснути кнопку «ВВОД». Прилад запропонує провести настройку за **другим** контрольним розчином (див. пункти 5.2.1–5.2.3).

**Увага!** Якщо в процесі настройки за двома розчинами в правому нижньому куті дисплея з'явиться повідомлення  $Ks < 0,8$  або  $Ks > 1,2$  (де  $Ks$  – поправочний коефіцієнт, який ураховує відхилення реальної крутизни електродної функції від теоретичного значення), необхідно замінити контрольні розчини й повторити настройку! Якщо повідомлення повториться необхідно замінити електроди!

#### 6. Робота в режимі «ИЗМЕРЕНИЕ»

Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати «ЗАКОНЧИТЬ» настройку і прилад автоматично перейде в режим «ИЗМЕРЕНИЕ», після чого необхідно:

- 1) виконати контроль правильності проведення настройки за третім контрольним розчином;
- 2) виконати вимірювання  $pNO_3$  проби води.

### 3. Розрахунок вмісту нітрат - іонів у воді (мг/л)

Визначене значення  $pNO_3$  для проби води, що досліджують, занотовують до табл. 13.3. Виходячи з того, що  $pNO_3 = -\lg a_{NO_3^-}$  методом потенціювання визначають значення активності нітратних іонів  $a_{NO_3}$  (у моль/л). Оскільки  $a_{NO_3} = \gamma_{\pm} \cdot C$ , то для знаходження  $C$  спочатку необхідно знайти коефіцієнти активності нітрат-іонів  $\gamma_{\pm}$  у досліджуваному розчині.

Для цього за даними табл. 13.3 будують графік залежності  $\gamma_{\pm} = f(pNO_3)$ , за яким знаходять коефіцієнт активності нітратних іонів у досліджуваному розчині. Вміст нітрат-іонів (мг/л) розраховують за формулою

$$X = \frac{a_{NO_3} \cdot 62 \cdot 1000}{\gamma_{\pm}} \quad [\text{мг/л}],$$

де 62 - молярна маса нітрат - іона (г/моль).

## Лабораторна робота № 14

### Визначення вмісту іонів натрію потенціометричним методом

**Проробити такі питання:** Сутність потенціометричного методу аналізу. Пряма потенціометрія (іонометрія). Будова іон – селективних і допоміжних електродів.

#### Загальні положення

У природних водах іони натрію займають одне з провідних місць серед катіонів за поширеністю. Оскільки всі солі натрію мають добру розчинність у воді, тому міграційні можливості іонів натрію досить широкі. Вміст іонів у природних водах коливається від декількох мг/л до сотень г/л. Натрій відноситься до санітарно-токсикологічних показників якості води.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів натрію в питній воді не повинен перевищувати 200 мг/л.**

Визначення активності іонів натрію  $pNa$  досліджуваної води здійснюють потенціометричним методом за допомогою іономера лабораторного І-160 М.

Для визначення вмісту  $Na^+$  – іонів у воді в якості індикаторного електроду використовують скляний іон – селективний електрод ЕЛІС-112  $Na$  (ІСЕ –  $Na$ ), електрод порівняння – хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3.1.

*Особливостями використання ІСЕ –  $Na$  електроду є те, що його діапазон вимірювання  $pNa$  при температурі  $20^{\circ}C$  знаходиться в межах 1–3,5, а величина  $pH$  розчину, що аналізують, повинна бути не меншою за 8. Тому розчини, які аналізують, за необхідністю залужнюють шляхом додавання 1–2 мл 25%-ного розчину  $NH_4OH$  з обов'язковим контролем  $pH$ .*

**Контрольним параметром** перевірки придатності електроду ЕЛІС – 112  $Na$  є сталі значення потенціалу електроду в 0,01 М розчині  $NaCl$  відносно хлорсрібного електроду порівняння. Значення цього потенціалу при  $20^{\circ}C$  повинно бути в межах мінус  $42 \pm 10$  мВ.

Перед початком роботи ІСЕ –  $Na$  електрод вимочують 24 години в 0,01 М розчині  $NaCl$  при кімнатній температурі. Поміж вимірюваннями електрод слід зберігати в 0,01М розчині тетраборату натрію ( $Na_2B_4O_7$ ), не допускаючи висихання його індикаторної частини. Перед виміром електрод калібрують не менше, ніж за двома контрольними розчинами  $NaCl$  різних концентрацій, що охоплюють початок і кінець вимірюваного діапазону  $pNa$ .

Вимірювальний ланцюг при калібруванні електродів і вимірах показників активності ( $pNa$ ) складають у такий спосіб:

ІСЕ –  $Na$  електрод // досліджуваний //  $KCl$  (нас.) |  $AgCl, Ag$   
розчин  $Na^+$  хлорсрібний електрод



**Робота в лабораторії**  
**Посуд, реактиви, прилади**

1. Іономер І-160 М.
2. Скляний іон – селективний електрод для виміру активності іонів  $Na^+$  (ЕЛІС – 112  $Na$ ).
3. Допоміжний хлорсрібний електрод (ЕВЛ-1М3.1).  
*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з інструкціями, наведеними в паспортах до електродів.*
4. Мірні колби ємкістю 100 мл
5. Піпетки ємкістю 10 мл.
6. **Головний** стандартний 0,1М розчин  $NaCl$ : готують з фіксаналу або 5,8443 г  $NaCl$  розчиняють у мірній колбі ємкістю 1 л.
7. 25%- вий розчин  $NH_4OH$ .

**Методика визначення**

**1. Приготування контрольних робочих розчинів**

З головного стандартного 0,1 М розчину  $NaCl$  шляхом послідовного десятикратного розведення в колбах на 100 мл готують 4 контрольних робочих розчина (інтервал концентрацій від  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  моль/л) з відомими значеннями  $pNa$  (табл.14.1). До кожного розчину додають 1–2 мл 25%– ного розчину  $NH_4OH$  для створення  $pH=8,5-9$ , що обов'язково контролюють універсальним індикаторним папером.

**Таблиця 14.1**

Концентрація контрольного робочого розчину $NaCl$ (С), моль/л	$\gamma_{\pm}$	$pNa = -\lg a_{Na^+}$
0,0001	0,975	4,0
0,001	0,964	3,01
0,01	0,902	2,02
0,1	0,755	1,05
Досліджувана вода		

**2. Порядок роботи на іономірі І-160М при визначенні  $pNa$**

1. Перед експлуатацією прилад необхідно ввімкнути й прогріти протягом 30 хв.
2. Для проведення вимірів вимірювальний (іон–селективний) і допоміжний (хлорсрібний) електроди встановити на штатив і підключити відповідно до гнізд «ІЗМ.» і «ВСП.» приладу.

**3. Вибір каналу вимірювання** (іономір має 9 каналів). Натисканням кнопок ◀ або ▶ встановити курсор на цифру, що позначає номер каналу. Кнопками ▲ або ▼ вибрати номер каналу. Натиснути кнопку «ВВОД».

#### **4. Робота в режимі «УСТАНОВКА»**

4.1. Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати режим «УСТАНОВКА», натиснути кнопку «ВВОД». У режимі «УСТАНОВКА» необхідно:

4.1.1. Вибрати «Вид іонів» ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$  тощо). При вимірюванні  $pNa$  слід вибрати  $Na^+$ . Після вибору натиснути кнопку «ВВОД».

4.1.2. Вибрати одиниці вимірювання «Размерность» ( $pX$ ). Після вибору натиснути кнопку «ВВОД».

#### **5. Робота в режимі «НАСТРОЙКА»**

**5.1.** Натисканням кнопки «Режим» вибрати режим «НАСТРОЙКА» і натиснути кнопку «ВВОД».

*Для настройки приладу в режимі вимірювання активності  $pNa$  використовують два контрольних робочих розчина з відомими значеннями  $pNa$ . В якості першого контрольного розчину доцільно використовувати розчин,  $pNa$  якого є близьким до початку, а другого – до кінця діапазону вимірювання  $pNa$ . Контроль настройки здійснюють за третім контрольним розчином у режимі «ИЗМЕРЕНИЕ»*

Перед кожним занурюванням електродів у контрольний розчин або пробу води обов'язково необхідно робочі частини електродів промити дистильованою водою, а залишки крапель води обережно видалити (без тертя) фільтрувальним папером!!

#### **5.2. Налаштування за першим контрольним розчином**

5.2.1. Занурити електроди й термометр у **перший** контрольний розчин таким чином, щоб робочі частини електродів не торкалися один одного, стінок і дна стаканчика.

#### **5.2.2. Установка температури розчинів**

Іономір може працювати при автоматичній («Т<sub>а</sub>) або ручній («Т<sub>р</sub>») установці температури. Ручну установку використовують при постійній температурі розчинів. **Для ручної установки** температури необхідно: натисканням кнопки ▶ перемістити курсор у поле значення наявної температури, що показує термометр. Ввести необхідне значення температури, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶ і натиснути кнопку «ВВОД».

**5.2.3.** Дочекатися встановлення стабільного значення температури і Е (ЕРС) у правому верхньому куті приладу (не менше 3 хв.).

При цьому на дисплеї виводиться значення  $pNa$  першого контрольного розчину.

Якщо визначене приладом  $pNa$  співпадає з теоретичним значенням  $pNa$  (див. табл. 14.1) контрольного розчину, то натискають кнопку «ВВОД»;

Якщо визначене приладом  $pNa$  не співпадає з теоретичним значенням  $pNa$  контрольного розчину, то необхідно відкорегувати значення  $pNa$ , яке виводиться на дисплей, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶, після чого натиснути кнопку «ВВОД».

Прилад запропонує провести настройку за **другим** контрольним розчином, що необхідно здійснити за пунктами (5.2.1–5.2.3).

**Увага!** Якщо в процесі настройки за двома розчинами в правому нижньому куті дисплея з'явиться повідомлення  $Ks < 0,8$  або  $Ks > 1,2$  (де  $Ks$  – поправочний коефіцієнт, який враховує відхилення реальної крутизни електродної функції від теоретичного значення), необхідно замінити контрольні розчини й повторити настройку! Якщо повідомлення повториться необхідно замінити електроди!

#### **6. Робота в режимі «ИЗМЕРЕНИЕ»**

Натисканням кнопки «РЕЖИМ» вибрати «ЗАКОНЧИТЬ» настройку і прилад автоматично перейде в режим «ИЗМЕРЕНИЕ», після чого необхідно:

- 1) виконати контроль правильності проведення настройки за третім контрольним розчином;
- 2) виконати вимірювання  $pNa$  проби води.

### **3. Розрахунок вмісту іонів натрію у пробі воді (мг/л)**

Визначене значення  $pNa$  для проби води, що досліджують, занотовують до табл. 14.1.

Виходячи з того, що  $pNa = -\lg a_{Na^+}$  методом потенціювання визначають значення активності іонів натрію як  $a_{Na^+} = 10^{-pNa}$  (у моль/л).

Оскільки відомо, що  $a_{Na} = \gamma_{\pm} \cdot C$ , то для знаходження  $C$  (моль/л) спочатку необхідно знайти коефіцієнти активності іонів натрію ( $\gamma_{\pm}$ ) в досліджуваній воді. Для цього за даними табл. 14.1 будують графік залежності  $\gamma_{\pm} = f(pNa)$  і за ним знаходять коефіцієнт активності іонів натрію.

Вміст іонів натрію  $X$  (мг/л) розраховують за формулою

$$X = \frac{a_{Na} \cdot 23 \cdot 1000}{\gamma_{\pm}},$$

де 23 - молярна маса іону натрію (г/моль).

## Лабораторна робота № 15

### Визначення перманганатної окисності води методом Кубеля

#### Проробити такі питання:

1. Перманганатометрія. Сутність методу. Робочі розчини метода. Фактори еквівалентності окисників і відновників. Окисно –відновні потенціали. Вплив  $pH$  на окислювальні властивості  $KMnO_4$ . Умови проведення перманганатометричного титрування. Використання перманганатометрії в аналізі води.
2. Що таке окисність води? Що таке часткова й повна, перманганатна й дихроматна окисність води?
3. В яких одиницях вимірюють окисність води?
4. Яка окисність джерельної, артезіанської і річкової води? Яка окисність питної води?
5. Чому перманганатом калію неможливо визначити повну окисність води?
6. У чому сутність метода Кубеля при визначенні перманганатної окисності води?

#### Загальні положення

**Перманганатна окисність** води характеризує загальний вміст у природній воді органічних відновників, що легко окислюються. Перманганатна окисність води вимірюється числом міліграмів атомарного кисню або  $KMnO_4$  (в перерахунку на атомарний кисень), що витрачається на окиснення органічних речовин у 1 л води. Одиниця вимірювання окисності – мг О/л.

Визначенню окисності заважають іони  $Fe^{2+}$ ,  $NO_2^-$  і  $S^{2-}$ . Їх визначають окремо, перераховують на кисень, який іде на їхнє окислення (мг О/л), і віднімають від перманганатної окисності. Доведено, що

1 мг  $H_2S$  відповідає 0,47 мг спожитого кисню

1 мг  $NO_2^-$  – 0,35 мг

1 мг  $Fe^{2+}$  – 0,14 мг.

#### 15.1. Робота в лабораторії

##### Посуд, реактиви

1. Колба мірна ємкістю 1 л.
- Циліндр мірний ємкістю 25 мл.
- Бюретка ємкістю 25 мл.
- Піпетка ємкістю 100 мл.
- Лійка.
- Конічні колби ємкістю 200–250 мл.
- Перманганат калію  $KMnO_4$  (к.).

Оксалатна кислота  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (к.) або фіксанал.

Розбавлений розчин  $H_2SO_4$  (1:3). Додають при збовтуванні 1 об'єм концентрованої сульфатної кислоти  $H_2SO_4$  ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) до 3 об'ємів дистильованої води.

Концентрований розчин  $KMnO_4$ , підкислений  $H_2SO_4$ .

Концентрований розчин  $HCl$ .

Скляні кульки або капіляри.

## 15.2. Приготування і стандартизація ~ 0,01 н. розчину $KMnO_4$ ( $f_{екв} = 1/5$ )

Для виконання роботи необхідно:

а) приготувати приблизно 0,01н. робочий розчин  $KMnO_4$  (готується заздалегідь);

б) приготувати стандартний 0,01н. розчин оксалатної кислоти;

в) визначити точну концентрацію розчину  $KMnO_4$  за розчином оксалатної кислоти.

### 15.2.1. Приготування приблизно 0,01н. розчину $KMnO_4$ ( $f_{екв} = 1/5$ )

Кристалічний  $KMnO_4$  завжди містить деяку кількість різних домішок, головною з яких є  $MnO_2$ . Окрім того, концентрація розчину  $KMnO_4$ , унаслідок високої окислювальної властивості перманганату калію, за часом змінюється. Отже приготувати точно 0,01 н. розчин  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) за точною наважкою неможливо. Тому його готують швидко, за приблизною наважкою, трохи більшою за необхідну. Для приготування 1 л 0,01н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) необхідна наважка 0,3161 г. Практично ж зважують ~ 0,32–0,33 г і переносять у склянку або колбу. Потім відміряють 1 л води і приблизно половину її нагрівають до кипіння. Невеликими порціями гарячої води обробляють наважку  $KMnO_4$ , час від часу зливаючи розчин у іншу мірну склянку. Коли вся наважка розчиниться, дають розчину охолонути, переливають у склянку ємкістю 1 л, туди ж додають залишки води. Нерозчинену частину наважки відкидають. Розчин ретельно перемішують і залишають відстоюватися в темному місці 7 – 10 діб для того, щоб відбулися всі окисно-відновні реакції з домішками, що містяться у воді. Потім розчин фільтрують крізь скляний фільтр і стандартизують за первинним 0,01 н. розчином оксалатної кислоти, який був приготовлений з фіксаналу або за точною наважкою.

### 15.2.2. Приготування 0,01н. розчину $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ( $f_{екв} = 1/2$ )

Якщо 0,01н. розчин оксалатної кислоти неможливо приготувати з фіксаналу, то його готують за точною наважкою після очищення оксалатної кислоти перекристалізацією. Приготовлений розчин зберігають у темному місці, бо інакше оксалатна кислота поступово розкладається і довго зберігатися не може. Для

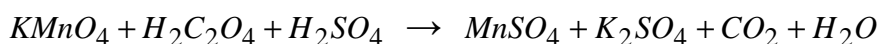
підвищення терміну зберігання розчину до нього додають 300 мл розбавленої  $H_2SO_4$  (1:5) на 1 л розчину.

### 15.2.3. Стандартизація ~0,01 н. розчину $KMnO_4$

Визначення точної концентрації (стандартизацію) приготовленого приблизно 0,01н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) за 0,01 н. розчином оксалатної кислоти проводять наступним чином.

Заповнюють бюретку до верхнього меніску робочим розчином  $KMnO_4$ , перед тим двічі ополіскуючи її розчином  $KMnO_4$ . До конічної колби відбирають піпеткою 20–25 мл 0,01 н. розчину оксалатної кислоти, додають до нього 10–15 мл 2 н. розчину  $H_2SO_4$  ( $f_{екв} = 1/2$ ) і нагрівають до 80–90<sup>0</sup>С, *ні в якому разі не доводячи до кипіння, бо оксалатна кислота розкладається при кип'ятінні.*

Отриманий гарячий розчин оксалатної кислоти титрують ~ 0,01 н. розчином  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ), додаючи його повільно краплями доти, доки розчин у колбі не забарвиться в стійкий блідо – рожевий колір, що не зникає протягом 1–2 хвилин. При цьому має місце перебіг такої реакції:



(методом напівреакції розставити коефіцієнти).

Титрування з результатами, що збігаються і відрізняються не більше ніж на 0,1 мл, повторюють тричі; об'єм розчину  $KMnO_4$ , що пішов на титрування, занотовують до журналу, визначають середнє значення цього об'єму і обчислюють молярну концентрацію еквівалента перманганату калію в розчині за формулою

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{C(1/2H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)},$$

де  $C(1/5KMnO_4)$  – молярна концентрація еквівалента  $KMnO_4$  у розчині, моль/л;

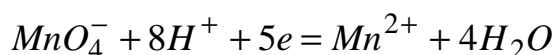
$C(1/2H_2C_2O_4)$  – молярна концентрація еквівалента  $H_2C_2O_4$  у розчині, моль/л;

$V(KMnO_4)$  – об'єм розчину  $KMnO_4$ , що пішов на титрування, мл;

$V(H_2C_2O_4)$  – об'єм розчину оксалатної кислоти, взятий для титрування, мл.

### 15.3. Визначення перманганатної окисності води (метод Кубеля)

Визначення перманганатної окисності здійснюють методом Кубеля, в основі якого лежить реакція окиснення органічних речовин, присутніх у пробі води, 0,01 н. розчином перманганату калію в сульфатнокислому середовищі при кип'ятінні, згідно з ГОСТ 23268.12-78:



Діапазон визначасмих методом Кубеля значень перманганатної окисності – від 0,5 мг О/л до 10 мг О/л. Якщо окисність більше 10 мг О/л, пробу води перед аналізом слід розбавляти. Максимально припустимий ступінь розведення проб – десятикратний, тобто метод не рекомендують використовувати для аналізу вод, окисність яких більше за 100 мг О/л.

### Методика визначення перманганатної окисності води

1. Щоб уникнути помилок, пов'язаних з випадковим забрудненням скляних колб домішками, здатними до окиснення, перед визначенням окисності води в колбу наливають 100–150 мл концентрованого розчину перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою, закривають колбу лійкою і кип'ятять протягом 3–5 хвилин. Якщо на стінках колби з'являться коричневі плями  $MnO_2$ , то вміст колби зливають, а колбу спочатку обробляють концентрованою хлоридною кислотою, а потім дистильованою водою і знов кип'ятять з тим же концентрованим розчином перманганату калію. Цю операцію повторюють 2–3 рази, після чого ополіскують колбу дистильованою водою.

2. У заздалегідь підготовлену конічну колбу ємкістю 250 мл піпеткою вміщують 100 мл досліджуваної води, додають 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і доливають з бюретки точно 20 мл 0,01 н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ). При цьому розчин повинен набути інтенсивного рожевого забарвлення.

3. Колбу закривають годинниковим склом (для запобігання випаровування води) і кип'ятять 10 хв. від початку закипання. Щоб не було бурхливого кипіння, в колбу слід вмістити скляні капіляри. Час кип'ятіння потрібно витримувати точно. Під час кип'ятіння спостерігають за забарвленням розчину:

- якщо забарвлення розчину в процесі кип'ятіння помітно послабшає, слід додати декілька мілілітрів робочого розчину перманганату калію до появи стійкого інтенсивно рожевого забарвлення, що не зникає при кип'ятінні.
- якщо в процесі кип'ятіння розчин буріє, то це свідчить про нестачу сульфатної кислоти. В цьому разі необхідно до розчину додати 5 мл сульфатної кислоти (1:3).
- якщо вище перелічені заходи не допомогли, пробу води необхідно розбавити.

4. Після кип'ятіння до гарячого розчину додають 20 мл 0,01 н. розчину оксалатної кислоти ( $f_{екв} = 1/2$ ). Об'єм розчину  $H_2C_2O_4$  повинен чітко дорівнювати об'єму доданого об'єму робочого розчину  $KMnO_4$ . Розчин збовтують і одразу титрують робочим розчином  $KMnO_4$  до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1–2 хвилин. Дослід вважається досконалим, якщо на титрування надлишку оксалатної кислоти йде не більше 7 и не менше 2 мл розчину перманганату калію.

5. Паралельно проводять **порівняльний (холостий) дослід**.

Для цього беруть 100 мл дистильованої води й обробляють її аналогічно як воду, що досліджують. Витрата перманганату калію на титрування дистильованої води не повинна перевищувати 0,3 мл.

Розрахунок перманганатної окисності води ( $X$ ) здійснюють за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C(1/5KMnO_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_3} \text{ мг О/л,}$$

де  $V_1$  – об'єм робочого розчину  $KMnO_4$ , витрачений на титрування досліджуваної проби води, мл;  $V_2$  – об'єм робочого розчину  $KMnO_4$ , витрачений на титрування холостої проби води, мл;

$V_3$  – об'єм проби досліджуваної води, мл; 8 – молярна маса еквіваленту кисню; г/моль.

Обчислення виконують з точністю  $\pm 0,1$  мг.

**Перманганатна окисність питної води, згідно з ДСанПіН 2.2.4-170-10, не повинна бути більшою за 5 мг О/л.**

## Лабораторна робота № 16

### **Визначення вмісту розчиненого у воді кисню методом Вінклера**

#### **Проробити такі питання:**

1. Джерела потрапляння кисню до природної води.
2. Значення розчиненого кисню для життя вищих організмів у воді.
3. Від яких факторів залежить концентрація у воді розчиненого кисню?
4. Сутність йодометричного методу визначення розчиненого кисню. Які робочі розчини застосовують для його визначення?
5. Назвіть умови, додержування яких є обов'язковим при йодометричних визначеннях.
6. Як характеризує розчинний кисень якість природних вод?
7. В яких одиницях виражають кількість розчиненого кисню у воді?

#### **Загальні положення**

Кисень є одним з найважливіших розчинених газів, постійно присутніх у поверхневих водах. Вміст кисню значною мірою визначає хімічно - біологічний стан природних вод, впливає на величину окисно-відновного потенціалу, а отже зумовлює напрямок і швидкість процесів хімічного й біохімічного окиснювання органічних і неорганічних сполук.

Головними джерелами надходження кисню в поверхневі води є процеси абсорбції його з атмосфери й продуціювання рослинами в процесі



фотосинтезу. Споживання кисню у воді пов'язане з хімічними та біохімічними процесами окиснювання органічних і деяких неорганічних речовин ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$  тощо), що містяться у воді, а також з диханням водних організмів. Швидкість споживання кисню збільшується з підвищенням температури, кількості бактерій та інших водних організмів і речовин, що піддаються хімічному і біохімічному окиснюванню. Залежно від ступеня забрудненості поверхневих вод, вміст розчиненого кисню може коливатися від 0 до 14 мг/л. Добові коливання в основному залежать від співвідношення інтенсивності процесів його продуціювання й споживання, і можуть досягати 2–3 мг/л розчиненого кисню. Вміст кисню у воді впливає на життєдіяльність фауни й флори водойм. Наприклад, мінімальний вміст розчиненого кисню, що забезпечує нормальний розвиток риб, становить близько 5 мг/л. Зниження його до 2 мг/л викликає масову загибель риб.

***ГДК розчиненого кисню для водних об'єктів рибогосподарського призначення становить у зимовий період 4 мг/л, у літній – 6 мг/л.***

Таким чином, вміст розчиненого кисню є важливим параметром оцінки якості санітарного стану водойм. Зниження його вмісту вказує на різку зміну біохімічних процесів у водоймі, на появу речовин – забруднювачів, що інтенсивно окиснюються киснем.

## 16.1. Робота в лабораторії

### **Посуд, приладдя, реактиви:**

1. Терези аналітичні.
2. Бюкси, лійки, мірні колби ємкістю 200 – 250 мл.
3. Бюретки ємкістю 25 мл.
4. Піпетки ємкістю 15 – 20 мл.
5. Колби конічні для титрування.
6. ~0,02 н. розчин  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .
7. 0,02н. розчин  $K_2Cr_2O_7$ .
8. 2н. розчин сульфатної кислоти.
9. 20%- вий розчин КІ.
10. 0,5%- вий розчин крохмалю.

### ***Для виконання роботи необхідно:***

1. Приготувати 0,02 н. робочі розчини:
  - а)  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ( $f_{екв} = 1$ ); б)  $K_2Cr_2O_7$  ( $f_{екв} = 1/6$ ).
2. Відстандартизувати приготовлений розчин  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .
3. Визначити вміст розчиненого кисню у воді, що досліджують.

### 16.1.1. Приготування робочого ~ 0,02 н. розчину тіосульфату натрію

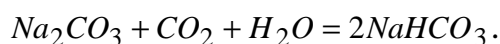
Розчин тіосульфату натрію  $Na_2S_2O_3$  є нестійким при зберіганні тому, що реагує з вугільною кислотою, яка міститься у воді:



а також достатньо легко окиснюється киснем повітря:



Для попередження цих небажаних реакцій бідистильовану воду, з якої готують розчин, **обов'язково кип'ятять** для видалення  $CO_2$ , і до 1 л води додають 0,1 г карбонату натрію для зв'язування  $CO_2$ :



Для приготування 1 л ~ 0,02 н. розчину тіосульфату натрію розраховують наважку  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , виходячи з того, що  $M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248,2$  г. Отже точну наважку  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  розраховують як

$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,02 \cdot 248,2 \cdot 1 \cdot 1 = 4,976 \text{ г.}$$

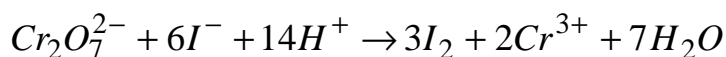
Приготувати розчин тіосульфату натрію за точною наважкою неможливо, внаслідок реакцій (16.1 і 16.2). Тому цей розчин готують швидко, за приблизною наважкою, переливають у темну склянку і залишають стояти 7–10 діб. Для підвищення стійкості зберігання отриманого розчину до нього рекомендують додати 0,1 г  $Na_2CO_3$  на 1 л розчину, після чого визначають концентрацію приготовленого розчину. Після стандартизації розчин зберігають у темній склянці, захищеній від проникнення  $CO_2$  з повітря, за допомогою хлоркальцієвої трубки, заповненої натронним вапном (суміш  $NaOH$  і  $Ca(OH)_2$ ).

### 16.1.2. Приготування стандартного 0,02Н розчину $K_2Cr_2O_7$

1 л 0,02 н. розчин  $K_2Cr_2O_7$  ( $f_{екв} = 1/6$ ) готують з фіксаналу або за його відсутності за точною наважкою дихромату калію, виходячи з того, що його молярна маса еквівалента  $M(1/6K_2Cr_2O_7) = 294,198/6 = 49,033$  г/моль. Необхідну для приготування 1 л 0,02Н розчину  $K_2Cr_2O_7$  наважку зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять до мірної колби ємністю 1 л, розчиняють і доводять дистильованою водою до позначки.

### 16.1.3. Стандартизація приготовленого робочого розчину $Na_2S_2O_3$

Перед роботою розчин  $Na_2S_2O_3$  обов'язково стандартизують за первинним стандартним розчином  $K_2Cr_2O_7$ . Пряме титрування розчину  $K_2Cr_2O_7$  розчином  $Na_2S_2O_3$  неможливе внаслідок дуже низької швидкості реакції та її нестехіометричності. Тому точну концентрацію  $Na_2S_2O_3$  знаходять не прямим, а замісним титруванням. Для цього до суміші розчинів йодиду калію і сульфатної кислоти ( $KI$  і  $H_2SO_4$  беруть з надлишком) додають точно відміряний об'єм розчину окисника  $K_2Cr_2O_7$  і ставлять отриманий розчин на 5 хв. у темне місце для більш повного виділення йоду. При цьому має місце перебіг наступної реакції:



Вільний йод, що утворився в еквівалентній кількості до вмісту  $K_2Cr_2O_7$ , відтитровують приготовленим розчином  $Na_2S_2O_3$ :



Отже, це замісне титрування, яке ґрунтується на співвідношенні:

$$n(Na_2S_2O_3) = n(1/2 I_2) = n(1/6 K_2Cr_2O_7),$$

тоді, вочевидь, концентрацію розчину  $Na_2S_2O_3$  можна розрахувати за формулою

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}, \quad \text{моль/л.}$$

#### Методика встановлення концентрації робочого розчину $Na_2S_2O_3$

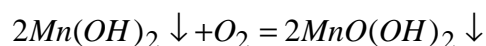
Наповнюють бюретку розчином  $Na_2S_2O_3$  і встановлюють рівень останнього на нулі. У велику конічну колбу мірним циліндром наливають 5 – 7 мл 20% –ного розчину  $KI$  і 10 – 15 мл 2 н. розчину  $H_2SO_4$ . До отриманої суміші додають піпеткою 20 мл 0,02 н. розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Потім накривають колбу годинниковим склом і дають постояти в темному місці 5 – 7 хвилин для повного утворення  $I_2$ . Після цього годинникове скло знімають, ополіскують його над колбою, додають ще приблизно 200 мл дистильованої води і починають титрувати без індикатору від темно – брунатного до світло – жовтого забарвлення, після чого додають 5 мл 0,5% – вого розчину крохмалю (розчин забарвлюється в синій колір) і продовжують титрувати до появи від однієї краплини розчину  $Na_2S_2O_3$  світло – зеленкуватого забарвлення.

Перевіряють точність титрування. Для цього до відтитрованого розчину додають одну краплину 0,02 н. розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Якщо розчин перетитрований, то повинно з'явитися стійке синє забарвлення.

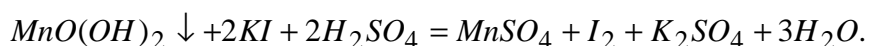
Визначення повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж три подібних результати, що різняться не більше як на 0,1 мл. Знаходять середнє значення об'єму й нормальну концентрацію.

## 16.2. Визначення вмісту розчиненого кисню методом Вінклера

Класичним методом визначення вмісту розчиненого кисню є йодометричний метод **Вінклера**. Визначення цього параметру проводять одразу після відбору проби води. Йодометричне визначення розчиненого кисню ґрунтується на його взаємодії з гідроксидом мангану в лужному середовищі:



При підкисленні розчину сульфатною або хлоридною кислотами ( $pH < 1$ ), в присутності надлишку йодистого калію,  $MnO(OH)_2$  відновлюється до двовалентного мангану ( $Mn^{2+}$ ), окислюючи при цьому йодистий калій до вільного йоду, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату калію в присутності індикатора – крохмалю (рівняння 16.3).

Вміст кисню у воді можна визначити за кількістю витраченого на титрування тіосульфату натрію. Згідно із законом еквівалентів, кількість еквівалентів  $Na_2S_2O_3$ , що пішла на титрування вільного йоду, дорівнює кількості еквівалентів  $Mn(OH)_2$  і відповідно кількості еквівалентів кисню. Визначенню заважають зависі (адсорбують йод), органічні речовини, нітрити, двох- і трьохвалентне залізо та інші окисники та відновники. Зазначені вище перешкоди при аналізі поверхневих вод зазвичай невеликі й додаткові операції потрібні в порівняно рідких випадках.

Для визначення кисню використовують реактиви:

- розчини хлориду або сульфату мангану (II). Розчиняють 400 г  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  або 480 г  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ , або 425 г  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до позначки. Фільтрують крізь паперовий фільтр або зливають через сифон після повного відстоювання осаду;
- лужний розчин йодиду калію. Готують два розчини: а) 150 г  $KI$  розчиняють у 100 мл дистильованої води. При підкисленні розчину він не повинен виділяти вільний йод; б) 500 г  $NaOH$  або 700 г  $KOH$  розчиняють у 800 мл прокип'яченої дистильованої води. Обидва розчини змішують і доводять об'єм до 1 л дистильованою водою;
- розчин сульфатної кислоти (1:4);
- 0,02 н. розчин тіосульфату натрію;
- 0,5% – вий розчин крохмалю.

## Методика визначення

Для визначення кисню використовують спеціальні кисневі склянки.

1. Перед безпосереднім визначенням необхідно **відкалібрувати** кисневу склянку. Для цього зважити на технічних терезах з точністю до 0,01 г порожню кисневу склянку з пробкою. Потім заповнити склянку по вінця дистильованою водою, закрити пробкою таким чином, щоб не залишилося пухирців повітря, і знову зважити. Різниця між масою склянки з водою і без води дає масу дистильованої води та її об'єм.

2. У відкалібровану склянку певної місткості за допомогою лійки з гумовою трубкою, яка занурена до дна, обережно налити по вінця досліджувану воду, запобігаючи утворенню на внутрішній поверхні склянки пухирців повітря. Окремими піпетками (з подовженими носиками) додати послідовно 1 мл розчину хлориду або сульфату мангану (II) та 1 мл розчину лужного розчину йодиду калію. Це процедура фіксації розчиненого кисню. Потім швидко закрити склянку пробкою таким чином, щоб не утворилися пухирці повітря. При цьому частина води (2 мл) буде витиснена зі склянки пробкою. На дні склянки утворюється білий осад  $Mn(OH)_2$ . Вміст склянки старанно перемішати і поставити склянку для відстоювання утвореного осаду не менше ніж на 10 хв. За цей час під дією кисню води білий осад буріє, в результаті утворення осаду  $MnO(OH)_2$ .

3. Далі пробу води підкислюють, додаючи піпеткою 5 мл розчину сульфатної кислоти (1:4). Піпетку спочатку занурюють майже до поверхні осаду і (в міру витікання розчину) повільно її піднімають таким чином, щоб осад не скаламутився. Частина прозорого розчину, яка виливається зі склянки, на результат визначення не впливає. Склянку закривають пробкою і перемішують розчин. Дають постояти розчину в темному місці ще 5–7 хвилин. Бурий осад  $MnO(OH)_2$  розчиняється, а розчин унаслідок утвореного вільного йоду набуває бурштино – жовтого кольору.

4. Розчин з кисневої склянки переливають у чисту конічну колбу місткістю 200–250 мл і негайно титрують 0,02 н. розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення. Далі додають 1 мл 0,5% – вого розчину крохмалю (розчин набуває синього забарвлення) і продовжують титрувати до світло – зеленкуватого забарвлення.

Вміст розчиненого кисню ( $X(O_2)$ , мг/л) обчислюють за формулою

$$X(O_2) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V(H_2O) - 2} \quad \text{мг/л,}$$

де  $C(Na_2S_2O_3)$  – молярна концентрація тіосульфату натрію ( $f_{екв} = 1$ ), моль/л;

$V(Na_2S_2O_3)$  – об'єм розчину  $Na_2S_2O_3$ , витрачений на титрування, мл;

8 – молярна маса еквіваленту кисню, г/моль;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, мл;

2 – об'єм води, який вилився при фіксації розчиненого кисню, мл.

За отриманими результатами можна розрахувати ступінь насичення води киснем.

Відносний вміст кисню у воді (виражений у відсотках) від його рівноважного вмісту при певній температурі, атмосферному тиску 760 мм. рт. ст. і загальній мінералізації води до 1000 мг/л. Обчислюють  $Y$  за формулою

$$Y = \frac{X_1(O_2) \cdot 100 \cdot P_1}{X_0(O_2) \cdot P_2},$$

де  $X_1(O_2)$  – поточна концентрація кисню у воді за певної температури, мг/л;

$X_0(O_2)$  – рівноважна концентрація кисню у воді (мг/л) за тієї ж температури й атмосферному тиску ( $P_1$ ) 760 мм рт. ст. або 1013 гПа – знаходять за табличними даними [12, 15];

$P_2$  – поточний атмосферний тиск (мм рт. ст. або гПа).

Величину  $X_0(O_2)$  для різних температур ( $t$ ) можна обчислити за формулою

$$X_0(O_2) \text{ (мг/л)} = 4,505 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 3,716 \cdot 10^{-1} \cdot t + 14,650.$$

### **Рекомендовані джерела**

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Химия, 1972.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч.- М.: Высш. школа, 1989.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В двух книгах.-М.: Химия, 1990.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн.- М.: Высш. школа., 2001.
5. Гвоздяк П.І. «Біологічні аномалії води або чотири запитання для обміркування». Вісник НАН України. 2005, № 4, с. 45-51.
6. Руководство по контролю качества питьевой воды. Изд. 2-е, т.1 (рекомендации)— Женева, Всемирная организация здравоохранения, 1995.
7. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998г. по качеству воды, предназначенной для потребления человеком от 3 ноября 1998 г, изданная 5 декабря 1998 г. в Official Journal of the European Communities. —1998.
8. Державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.-4-171-10. "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною".
9. Беликов С.Е. Водоподготовка. Справочник профессионалов. М.: Аква-Терм, 2007.
10. ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) "Качество вод. Термины и определения".
11. Кульский Л.А., Гороновский И.Т. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В двух частях. Киев: Наукова думка, 1980.
12. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Изд. МГУ, 1996.
13. Методы определения вредных веществ в воде водоемов (Под ред. А. П. Шицковой). М.: Медицина, 1981.
14. Кульский Л.А., Шевченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды. Практикум. К.: Вища шк. 1987.
15. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996.

**ДЕРЖАВНІ САНІТАРНІ НОРМИ ТА ПРАВИЛА 2.2.4-171-10****"Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"**

Питна вода, призначена для споживання людиною, повинна відповідати таким гігієнічним вимогам:

- бути безпечною в епідемічному та радіаційному відношенні;
- мати сприятливі органолептичні властивості та нешкідливий хімічний склад.

**Таблиця 1 – Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води**

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та кюветів
1	2	3	4	5	6
<b>1. Органолептичні показники</b>					
1.	Запах при 20 <sup>0</sup> С при 60 <sup>0</sup> С	бали	2 2	3 3	0 (2) <sup>4</sup> 1(2) <sup>4</sup>
2.	Смак та присмак	бали	2	3	0 (2) <sup>4</sup>
3.	Кольоровість	градуси	20 (35) <sup>1</sup>	35	10(20) <sup>4</sup>
4.	Каламутність	НОК – нефелометрична одиниця каламутності (1 НОК=0,58 мг/дм <sup>3</sup> )	1 (3,5) <sup>1</sup> 2,6 (3,5) <sup>1</sup> для підземного вододжерела	3,5	0,5 (1,0) <sup>4</sup>
<b>2. Фізико-хімічні показники</b>					
5.	<b>Водневий показник</b>	<b>Одиниці рН</b>	<b>6,5-8,5</b>	<b>6,5-8,5</b>	<b>6,5-8,5 (≥4,5)<sup>5</sup></b>
6.	Діоксид вуглецю	%	не визначається	не визначається	0,2-0,3- для слабогазованої; 0,31-0,4- для середньогазованої 0,41-0,6-для сильно газованої
7.	Залізо	мг/дм <sup>3</sup>	0,2 (1) <sup>1</sup>	1,0	0,2
8.	Загальна твердість	ммоль/дм <sup>3</sup>	7 (10) <sup>1</sup>	10	7
9.	Загальна лужність	ммоль/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	6,5
10.	Кальцій	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	130
11.	Магній	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	80

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та кюветів
1	2	3	4	5	6
12.	Марганець	мг/дм <sup>3</sup>	0,05 (0,5) <sup>1</sup>	0,5	0,05
13.	Мідь	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	не визначається	1,0
14.	Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	не визначається	1,0
15.	Йод	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	50
16.	Поліфосфати (за $PO_4^{3-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	3,5	не визначається	0,6 (3,5) <sup>4</sup>
17.	Сульфати	мг/дм <sup>3</sup>	250 (500) <sup>1</sup>	500	250
18.	Сухий залишок	мг/дм <sup>3</sup>	1000 (1500) <sup>1</sup>	1500	1000
19.	Хлориди	мг/дм <sup>3</sup>	250 (350) <sup>1</sup>	350	250
20.	Хлор залишковий вільний	мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,5	0,05
21.	Хлор залишковий зв'язаний	мг/дм <sup>3</sup>	1,2	1,2	0,05
<b>3. Санітарно-токсикологічні показники</b>					
<b>А) неорганічні компоненти</b>					
22.	Алюміній**	мг/дм <sup>3</sup>	0,2 (0,5) <sup>2</sup>	не визначається	0,1
23.	Амоній	мг/дм <sup>3</sup>	0,5 (2,6) <sup>1</sup>	2,6	0,1 (0,5) <sup>4</sup>
24.	Діоксид хлору	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	не визначається	не визначається
25.	Кадмій**	мг/дм <sup>3</sup>	0,001	не визначається	0,001
26.	Кремній**	мг/дм <sup>3</sup>	10	не визначається	10
27.	Миш'як**	мг/дм <sup>3</sup>	0,01	не визначається	0,01
28.	Молібден**	мг/дм <sup>3</sup>	0,07	не визначається	0,07
29.	Натрій**	мг/дм <sup>3</sup>	200	не визначається	200
30.	Нітрати (за	мг/дм <sup>3</sup>	50	50	10 (50) <sup>4</sup>



№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та кюветів
1	2	3	4	5	6
	$NO_3^-$ )				
31.	Нітриди**	мг/дм <sup>3</sup>	0,5 (0,1)3	3,3	0,5 (0,1) <sup>7</sup>
32.	Озон залишк.	мг/дм <sup>3</sup>	0,1-0,3	не визначається	не визначається
33.	Ртуть*	мг/дм <sup>3</sup>	0,0005	не визначається	0,0005
34.	Свинець**	мг/дм <sup>3</sup>	0,01	не визначається	0,01
35.	Срібло**	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	0,025
36.	Фториди**	мг/дм <sup>3</sup>	для кліматичних зон IV $\leq 0,7$ III $\leq 1,2$ II $\leq 1,5$	1,5	них зон IV $\leq 0,7$ III $\leq 1,2$ II $\leq 1,5$
37.	Хлорити	мг/дм <sup>3</sup>	0,2	не визначається	не визначається
<b>б) органічні компоненти</b>					
38.	Поліакриламід** залишковий	мг/дм <sup>3</sup>	2,0	не визначається	0,2
39.	Формальдегід**	мг/дм <sup>3</sup>	0,05	не визначається	0,05
40.	Хлороформ**	мг/дм <sup>3</sup>	60	не визначається	6
<b>в) інтегральний показник</b>					
41.	Перманганатна окиснюваність	мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	5	5	2 (5,0) <sup>4</sup>

**Таблиця 2 – Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води**

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи
1.	Загальна твердість	ммоль/дм <sup>3</sup>	1,5–7,0
2.	Загальна лужність	ммоль/дм <sup>3</sup>	0,5–6,5
3.	Йод	мкг/дм <sup>3</sup>	20–30
4.	Калій	мг/дм <sup>3</sup>	2–20
5.	Кальцій	мг/дм <sup>3</sup>	25–75
6.	Магній	мг/дм <sup>3</sup>	10–50
8.	Натрій	мг/дм <sup>3</sup>	200–500
9.	Фториди	мг/дм <sup>3</sup>	0,7–1,2

<sup>1</sup> Норматив, зазначений у дужках, встановлюється в окремих випадках за погодженням з головним державним санітарним лікарем відповідної адміністративної території.

<sup>2</sup> Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води, обробленої реагентами, що містять алюміній.

<sup>3</sup> Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для обробленої питної води.

<sup>4</sup> Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води фасованої газованої, питної води з пунктів розливу та бюветів.

<sup>5</sup> рН для газованої питної води.

<sup>6</sup> Норматив встановлюється виключно для питної води фасованої. Для питної води з пунктів розливу та бюветів норматив встановлюється за кліматичними зонами.

<sup>7</sup> Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для негазованої питної води.

\* Речовини I класу небезпеки.

\*\* Речовини II класу небезпеки.

*Навчальне видання*

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до виконання лабораторного аналізу природних вод  
при проходженні

**ЗАГАЛЬНО-ЕКОЛОГІЧНОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ**

**МОДУЛЬ 2**

**ПРОФЕСІЙНЕ СПРЯМУВАННЯ «ХІМІК-ЛАБОРАНТ»**

*(для студентів 1 курсу денної форми навчання  
за напрямом підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього  
середовища та збалансоване природокористування»)*

Укладачі: **МУРАЄВА** Ольга Олексіївна,  
**ЗАЙЦЕВА** Інна Сергіївна,  
**НАТ** Тетяна Павлівна,  
**ВОЛЮВАЧ** Сергій Васильович,  
**ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна

Відповідальний за випуск *О. О. Мураєва*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2013, поз. 108М

---

Підп. до друку 20.02.2013

Формат 60×84/16

Друк на ризографі.

Ум. друк. арк. 5,3

Зам. №

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,  
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011 р.