

Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины
Севастопольский национальный технический университет

**Определение щелочности природных и питьевых
вод методом нейтрализации**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе по дисциплине
«Основы химического анализа в экологии»
для студентов специальности 7.070801
«Экология и охрана окружающей среды»
очной и заочной форм обучения

Севастополь
2011

2

УДК 543.2.574.5

Методические указания к выполнению лабораторной работы «Определение щелочности природных и питьевых вод методом нейтрализации» по дисциплине «Основы химического анализа в экологии» для студентов специальности «Экология и охрана окружающей среды» дневной и заочной форм обучения /Сост., Г. А. Сигора. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2011.- 24 с.

Цель методических указаний: ознакомить студентов с техникой проведения титриметрического анализа на примере определения свободной и общей щелочности в питьевой воде методом нейтрализации.

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладной экологии и охраны труда» СевНТУ (протокол № ____ от «__» _____ 2010г.).

Допущено учебно-методическим центром и НТС СевНТУ в качестве методического указания.

Рецензент: д.т.н., профессор кафедры ПЭОТ Севриков В.В.

Разработал: Сигора Г.А., к.б.н., доцент кафедры ПЭОТ



СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Теоретический раздел	5
1.1. Титриметрический метод анализа	5
1.1.1. Основные понятия и определения	5
1.1.2. Общие правила выполнения титриметрических определений	11
1.1.3. Кисотно-основное титрование. Общая характеристика и возможность метода	13
1.2. Щелочность и кислотность природных вод. Общие сведения	14
2. Оборудование и реактивы	18
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований	19
4. Содержание отчета о выполнении работы	21
5. Контрольные вопросы	21
Библиографический список	23

Цель работы: ознакомление с техникой проведения титриметрического анализа на примере определения щелочности природных и питьевых вод.

ВВЕДЕНИЕ

Титриметрический анализ (синоним объемный анализ) — метод количественного анализа, основанный на измерении объема или массы реагента, требующегося для реакции с исследуемым веществом. Титриметрический анализ широко применяется в экологических, биохимических, клинических, санитарно-гигиенических и других лабораториях в экспериментальных исследованиях и для клинических анализов.

Титриметрическим методом выполняются измерения щелочности, перманганатной окисляемости, биохимического потребления кислорода (БПК), растворенного кислорода, содержания свободной углекислоты, хлоридов в пробах природных и питьевых вод. В сточных водах этим методом определяют содержание БПК и общего азота.

Щелочностью называют способность сильной кислоты реагировать с различными компонентами природной воды. Различают *свободную и общую щелочности*. Поскольку щелочность природной воды в основном определяется ионами гидроксила, карбоната и гидрокарбоната, то под свободной щелочностью понимают то количество сильной кислоты, что необходимо для титрования гидроксидов и карбонатов. Общую щелочность составляют ионы гидроксила, карбоната и гидрокарбоната. Для природных вод особенно характерна гидрокарбонатная щелочность, вызванная наличием гидрокарбонатов кальция и магния. Кислотность характерна для многих сточных вод. В природных водах встречается редко, за исключением болотных вод, или, как правило, свидетельствует о загрязнении водоемов стоками.

Согласно Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" обязательно контролируется общая щелочность питьевых вод. Согласно нормативам общая щелочность питьевых вод должна находиться в диапазоне 0,5...6,5 ммоль/дм³.

Определение щелочности полезно при дозировании химических веществ, необходимых при обработке вод для водоснабжения, а также при реагентной очистке некоторых сточных вод. Определение щелочности при избыточных концентрациях щелочноземельных металлов важно при установлении пригодности воды для ирригации. Вместе со значениями pH щелочность воды служит для расчета содержания карбонатов и баланса угольной кислоты в воде.

В настоящее время в Украине определение щелочности воды осуществляется согласно ДСТУ ISO 9963-1:2007. Якість води. Визначення лужності. - Частина 1. Визначення загальної та часткової лужності (ISO 9963-1:1994, IDT)



1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Титриметрический метод анализа

1.1.1. Основные понятия и определения

Титриметрический (объёмный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения реакции точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает должна быть стехиометрической, т.е. вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование* – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется *титрантом*, раствор, к которому приливается титрант, называется *титруемым раствором*. Объём титруемого раствора, который подвергается титрованию, называется *аликвотной частью* или *аликвотным объёмом*.

Точкой эквивалентности (ТЭ) называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они находятся в эквивалентных количествах, т.е. достаточных для полного, без остатка, протекания реакции.

Расчет в титриметрическом анализе основан на законе эквивалентности. Условимся в дальнейшем любое анализируемое вещество обозначать «X», а любой титрант «Т». тогда закон эквивалентности можно записать следующей формулой:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) = c\left(\frac{1}{z} T\right) \cdot V(T),$$

где $c(1/z X)$ – молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества,

$V(X)$ – объём раствора анализируемого вещества;

$c(1/z T)$ – молярная концентрация эквивалента титранта;

$V(T)$ – объём раствора титранта, израсходованного на титрование.

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. Например, при окислитель-

но-восстановительном титровании изменяются равновесные концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, потенциал; при изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется pH раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют **кривой титрования**.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. При построении кривых по осям координат можно откладывать разные величины. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (или отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получают *логарифмические кривые* титрования. Если же по оси ординат откладывать концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получают *линейные кривые* титрования.

На оси абсцисс можно откладывать объём добавленного титранта (раствора реагента) $V(R)$. Однако для проведения математического анализа кривых титрования более удобно на оси абсцисс откладывать отношение этого объема к объёму титранта, содержащему стехиометрическое количество реагента $V(R_{\text{стех}})$, τ .

Отношение τ называют либо **степенью оттитрованности**, либо **титруемой долей**. До точки стехиометричности $\tau < 1$ ($< 100\%$), в точке стехиометричности $\tau = 1$ ($= 100\%$) и после точки стехиометричности $\tau > 1$ ($> 100\%$).

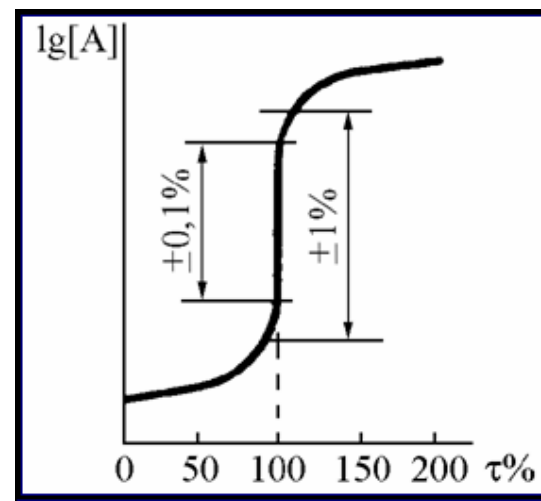


Рисунок 1 - Монолгарифмическая кривая титрования



В некоторых случаях продукты реакции титрования практически не влияют на равновесные концентрации титранта R или титруемого вещества A. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном титровании, при комплексонометрическом титровании продукты (H_2O , малорастворимое соединение или комплекс) практически выводятся из реакции. В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить логарифм концентрации A (или R). Такие кривые называют *монологарифмическими* (см. рисунок 1).

На логарифмических кривых титрования ТЭ соответствует точке перегиба кривой титрования.

Как видно из рисунка 1 логарифмические кривые титрования имеют две пологие ветви, между которыми находится крутой участок, называемый *скачком титрования*. Величина скачка титрования определяется значением константы равновесия реакции титрования, концентрациями титранта и титруемого вещества, а также выбором точки начала и точки конца скачка титрования.

Чтобы при титровании погрешность не превышала заданного значения, титрование надо прекратить в пределах скачка титрования. Другими словами, конечная точка титрования — КТТ — *точка кривой титрования, при которой прекращается титрование, должна находиться в пределах скачка титрования*.

Момент окончания титрования (КТТ) можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора. В классических вариантах титриметрии чаще всего используют *индикаторы* — органические красители.

Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации определяемого вещества или титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок в ТЭ или вблизи нее. Присутствуя в достаточно малых концентрациях, они не требуют ощутимого количества титранта в процессе титрования.

Если проба или титрант сами по себе окрашены, специальный индикатор может не потребоваться. Цветные индикаторы должны сами проявлять свойства, положенные в основу соответствующей титриметрической реакции, т.е. представлять собой в зависимости от конкретного метода кислотно-основную либо окислительно-восстановительную пару, быть хелатообразующим лигандом и т.п.

Индикаторы характеризуются *интервалом перехода (окраски индикатора)*. Речь идет о минимальных пределах концентрации ионов водорода, металла или другого вещества, в которых человеческий глаз способен различать оттенки интенсивности окраски, степень флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, обусловленные изменением соотношения (концентраций) участвующих в процессе двух форм этого индикатора. Указанные пределы обычно выражают в виде отрицательного логарифма концен-

трации (например, pH). Для окислительно-восстановительных индикаторов интервал перехода выражается пределами окислительно-восстановительного потенциала.

Для нахождения КТТ следует выбирать такой индикатор, который дает сигнал (изменение цвета, степени люминесценции, появление осадка и т.д.) в пределах скачка титрования. КТТ и ТЭ обычно несколько не совпадают, что обуславливает систематическую погрешность; в случае применения индикатора ее называют *индикаторной погрешностью (ошибкой)*. Индикаторная погрешность в зависимости от правильности выбранного индикатора может колебаться в диапазоне от сотых до нескольких процентов. В общем случае интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования и как можно ближе к ТЭ кривой титрования, а в оптимальном варианте — перекрывать ТЭ. Методики и формулы расчета индикаторных погрешностей при кислотно-основном, комплексонометрическом и окислительно-восстановительном титровании широко представлены в учебной и научной литературе. При визуальной регистрации добавление реагента прекращают, достигнув конечной точки титрования. При инструментальной регистрации титрант обычно добавляют и после конечной точки (примерно до двойного стехиометрического количества), определяя затем КТТ графически из кривой титрования.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются *стандартными* или *титрованными*. Различают несколько типов стандартных растворов.

Первичным стандартом называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм. Зачастую для приготовления стандартных растворов вещество подвергается дополнительной очистке. Перед взвешиванием вещество высушивается в эксикаторе над осушающим веществом или выдерживается при повышенной температуре. Навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в определённом объёме растворителя. Полученный стандартный раствор не должен изменять своих свойств при хранении. Стандартные растворы хранят в плотно закрытой посуде. При необходимости их предохраняют от попадания прямых солнечных лучей и воздействия высокой температуры.

Ввиду того, что подготовка вещества для приготовления стандартного раствора является длительным и трудоёмким процессом, химической промышленностью выпускаются так называемые *стандарт-титры* или *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества. Ампулу разбивают, и вещество количественно переносят в мерную колбу, доводя затем объём жидкости до метки. При-



менение фиксаналов значительно облегчает процесс и сокращает время приготовления стандартного раствора.

Некоторые вещества трудно получить в химически чистом виде (например, KMnO_4). Из-за содержания примесей взять точную навеску вещества часто бывает невозможно. Кроме этого, растворы многих веществ при хранении изменяют свои свойства. Например, растворы щелочей способны поглощать углекислый газ из воздуха, в результате чего их концентрация со временем меняется. В этих случаях используют вторичные стандарты.

Вторичным стандартом называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы KMnO_4 , NaOH и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

В титриметрических методах анализа воспроизводимость и правильность конечного результата в очень большой степени определяются *точностью приготовления стандартных растворов и точностью измерения объемов титранта и титруемого вещества*.

Для точного измерения объемов употребляются бюретки, пипетки и мерные колбы двух классов точности измерений различной вместимости и модификаций, изготавливаемые промышленностью в соответствии с требованиями ГОСТов, ДСТУ и калиброванные при стандартной температуре 20°C . Номинальная вместимость мерной посуды не всегда соответствует ее истинной вместимости. Это отражается на точности титриметрических определений — калибровку посуды при точных определениях необходимо проверить.

За единицу объема в метрической системе мер принимают «истинный литр», т.е. объем, занимаемый массой воды в 1 кг при температуре ее наибольшей плотности (т. е. при $3,98^\circ\text{C}$), взвешенной в безвоздушном пространстве. В титриметрическом анализе за единицу принят 1 мл, равный 0,001 л.

В качестве стандартной температуры при калибровании мерной посуды в настоящее время принята температура 20°C .

Мерную посуду калибруют или проверяют, определяя массу чистой воды, содержащейся в ней, или массу воды, вылитой из нее при определенной температуре; по массе воды рассчитывают вместимость посуды. Такие расчеты производят по специальным таблицам

При калибровании применяют обычную дистиллированную воду. Посуду и воду, предназначенную для ее заполнения, предварительно выдерживают не менее 1 ч в весовой комнате, чтобы они приняли температуру окружающего воздуха. Температуру воды измеряют термометром с погрешностью не более $0,5^\circ\text{C}$.

Бюретки (см. рисунок 2) применяются для измерения точных объемов при титровании и при других операциях. Все они предназначаются для изме-

рения вылитой из них жидкости, поэтому калиброваны на выливание. ретки представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому приваривается стеклянный кран, либо при помощи резиновой трубки к ним присоединяют оттянутую стеклянную трубочку.

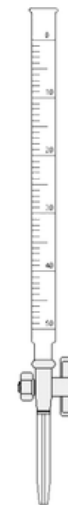


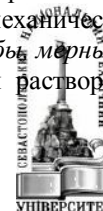
Рисунок 2 - Бюретка

Существуют макро- и микробюретки. Употребляемые в макроанализе бюретки на 50 мл отградуированы на миллилитры и доли миллилитра с ценой наименьшего деления 0,1 мл, а бюретки на 25 мл отградуированы либо аналогично, либо с ценой деления 0,05 мл. Отсчет сотых долей миллилитра производится на глаз. Микробюретки имеют вместимость 1, 2, 5, 10 мл с ценой наименьшего деления 0,01...0,02 мл.

Пипетка с расширением — узкая стеклянная трубка с расширением в средней части. На верхней части нанесена круговая черта, до которой полагается заполнить пипетку раствором, чтобы получить объем, соответствующий ее емкости. На стенке пипетки дается маркировка объема, температуры калибрования, класса точности. Пипетки калибруют на выливание. Объем свободно вытекающей жидкости, которой предварительно заполнена пипетка, является номинальным объемом.

Внимание! Засасывания жидкости ртом следует всячески избегать, чтобы исключить опасность контакта с токсичными (кислотами, щелочами и т.д.) или биологическими активными веществами. Для засасывания жидкости следует применять различные вспомогательные устройства, например, резиновые груши или механические микронасосы с ручным управлением.

Мерные колбы, мерные цилиндры, мензурки. Мерные колбы применяют для приготовления растворов строго определенной концентрации, точного



отмеривания объемов растворов, разбавления растворов и т.п. Этот кодонный стеклянный сосуд с длинным узким горлом (шейкой), на которой в определенном месте нанесена кольцевая метка, калиброван при 20 °С на вливание. Если при 20 °С налить воду так, чтобы нижний мениск ее находился на уровне метки, то объем находящейся в колбе воды будет равен номинальной вместимости колбы. На стенке колбы указываются номинальный объем колбы, температура калибрования, класс точности. При любой другой температуре объем воды, налитый до метки, будет больше или меньше обозначенного. Мерные колбы изготавливают вместимостью 5–2000 мл.

Мерные цилиндры и мензурки применяют при отмеривании примерных объемов растворов реактивов (с погрешностью, не превышающей 1 %), объемы которых не учитываются при вычислении результатов.

Эти сосуды имеют сравнительно толстые стенки, тем не менее в них нельзя смешивать реагенты, взаимодействующие с выделением большого количества тепла, т.к. сосуд может лопнуть.

1.1.2. Общие правила выполнения титриметрических определений

Для получения правильных результатов при приготовлении вторичных стандартов и при титриметрических определениях необходимо придерживаться ряда правил.

- Строго соблюдать методику выполнения работы, правила измерения массы и объемов, пользоваться реактивами квалификации не ниже «чистый для анализа».
- Предварительно ознакомиться с метрологическими характеристиками мерной посуды и овладеть грамотной техникой работы с ней для достижения минимальной погрешности измерения объемов титранта и титрируемого вещества.
- При точных определениях калибровку гостированной мерной посуды необходимо проверить, т.к. истинная и номинальная вместимость, могут не всегда совпадать. При расхождениях, больше допустимых, такую посуду отбраковывают или систематически учитывают поправки. При необходимости пользования такой нестандартной бюреткой строят график поправок объемов к бюретке, которым и пользуются для нахождения действительных объемов, затраченных на титрование.
- При определении КТТ с помощью индикатора, последний добавляют всегда в количестве, которое позволяет четко фиксировать изменение окраски титрируемого раствора. Это количество должно быть всегда минимальным и одинаковым при параллельных титрованиях, поскольку некоторая часть титранта расходуется на взаимодействие с индикатором. Кроме того, при большом количестве индикатора изменение окраски титрируемого раствора уловить гораздо сложнее из-

за двух окрасок. Обычно в методиках указывается концентрация индикатора и конкретное количество капель индикатора, которое рекомендуется добавлять в титруемый раствор. Для более точной регистрации конечной точки титрования и снижения систематической погрешности рекомендуется сравнивать цвет титрируемого раствора с цветом раствора «свидетеля», который помещают рядом и до окраски которого ведется титрование. Человеческий глаз лучше сравнивает окраски, чем оценивает их. «Свидетель» готовят следующим образом: наливают в титровальную колбу объем дистиллированной воды, равный объему аликвотной части анализируемого раствора плюс объем расходуемого титранта, добавляют столько же индикатора, как при титровании, и одну или две капли раствора титранта.

- Цвет титрируемого раствора лучше всего наблюдать на белом фоне.
- Скорость выливания раствора из пипетки и бюретки должна быть всегда одинакова.
- Быстрое выливание раствора из пипетки и бюретки обуславливает значительную «погрешность натекания», поскольку часть раствора не успеет стечь со стенок пипетки или бюретки на момент измерения объема. В конце титрования подача титранта должна осуществляться долями капли во избежание «перетитровывания».
- Для достижения минимальной погрешности титрования объем, затрачиваемый на титрование, должен составлять не менее 2/3 вместимости бюретки.
- При считывании масс по шкале аналитических весов и объемов по бюретке в расчетах и при записи конечного результата грамотно фиксировать число значащих цифр, пользоваться правилами округления.
- При стандартизации растворов и при определении содержания заданного компонента необходимо проводить несколько параллельных титрований. При этом при титровании одинаковых аликвотных частей должно быть не менее трех значений объемов, сходящихся в пределах 0,1...0,2 % (отн.).
- Для строгих расчетов воспроизводимости и правильности конечного результата титрования (объема, концентрации, массы), полученного из нескольких параллельных титрований для оценки случайных и систематических погрешностей, применяют методики статистической обработки результатов.
- Периодически необходимо проверять концентрацию стандартных растворов, т.к. она несколько меняется во времени. Даты приготовления и проверок стандартных растворов должны фиксироваться.
- В рабочем журнале каждая работа должна быть полностью оформлена с указанием даты, цели, сущности работы, уравнений химических реакций, результатов титрования, расчетных уравнений, самих расче-



тов и выдачей метрологических характеристик результата анализа. Значения конечных результатов: концентраций, титров или масс — должны быть записаны с точностью 4-х значащих цифр, например, $c = 0,2108 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $m = 125,6 \text{ мг}$; $T_A = 0,004237$; погрешности — с точностью 1–2 значащих цифр.

1.1.3. Кислотно-основное титрование. Общая характеристика и возможность метода

В основе метода лежит протолитическая реакция:



в частности, в водных растворах:



Прямым титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, включая соли, образованные сильными и слабыми кислотами и др.

Обратным титрованием определяют малорастворимые в воде оксиды и карбонаты, аммонийные соли, некоторые сложные эфиры $RC(O)OR_1$.

Титрованием заместителя определяют многие вещества, обладающие слабовыраженными или практически не обладающие кислотно-основными свойствами. Например, катионы, анионы, (соли) можно определить, используя реакцию ионного обмена с катионитом или анионитом. Выделяющиеся в результате ионного обмена эквивалентные количества H^+ или OH^- ионов определяют прямым титрованием стандартными растворами оснований или кислот соответственно.

Способами кислотно-основного титрования определяют, в частности N, S, C, Cl(Br), F, P, которые входят в состав важных органических и биологических систем. Путем предварительной обработки элементы переводят в неорганическую кислоту или основание, которые затем титруют

Индикаторы

Момент эквивалентности, вернее КТТ большей частью определяют визуально с помощью индикаторов. Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании представляют собой слабые органические кислоты или основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы. Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах определенного узкого интервала значений pH, его называют интервалом перехода окраски индикатора. Для двухцветных индикаторов он рассчитывается по формуле

$$\Delta pH = \Delta pK_a \pm 1,$$

где K_a — константа кислотности индикатора.

В пределах интервала перехода наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении pH, которое называется показателем титрования и обозначается рТ. Величина рТ находится приблизительно в середине интервала перехода и фактически отождествляется с КТТ.

Выбирают индикатор для титрования так, чтобы интервал перехода окраски индикатора (или рТ) ближе всего совпадал бы с pH титруемого раствора в ТЭ. Поэтому для более правильного выбора индикатора необходимо проследить характер кривой титрования, величину скачка титрования и установить pH, соответствующее ТЭ.

Погрешность титрования

При титровании возможны случайные погрешности, которые связаны с измерением объема и массы навески, и систематические, связанные с несовпадением ТЭ и КТТ. Случайные погрешности обрабатываются по законам математической статистики. Систематические погрешности могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование). Оценку систематической погрешности проводят, как правило, расчетным способом. Ее величина обычно колеблется от сотых до нескольких десятых процента в зависимости от природы, концентрации титранта, титрируемого вещества и интервала перехода индикатора (точнее, значения рТ).

Однако при неправильно выбранном индикаторе величина систематической погрешности может составить целые проценты.

Для уменьшения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор (называемый также «холостым» или «свидетелем»).

Стандартные растворы

В методе кислотно-основного титрования в качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы сильных кислот и оснований 0,01–0,1 М, которые готовят, разбавляя концентрированные растворы. Они должны быть стандартизированы с помощью первичных стандартов.

1.2. Щелочность и кислотность природных вод. Общие сведения

Щелочность обусловлена присутствием в воде веществ, содержащих гидроксоанион, а также веществ, реагирующих с сильными кислотами (соляной, серной). К таким соединениям относятся:

1) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, $NH_3 \times H_2O$), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при $pH > 8,4$ (CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.);

2) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (HCO_3^- , $H_2PO_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , HS^- , анионы гуминовых кислот и др.).

Щелочность проб воды измеряется в моль/л экв. или ммоль/л экв. и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную



кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 ммоль/л экв.), израсходованной на нейтрализацию раствора.

При нейтрализации до значений pH 8,0–8,2 в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется *свободной щелочностью*. При нейтрализации до значений pH 4,2–4,5 в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Определяемая таким образом величина называется *общей щелочностью*. При pH = 4,5 проба воды имеет нулевую щелочность.

Соединения первой группы из приведенных выше определяются по фенолфталеину, второй – по метилоранжу. Щелочность природных вод в силу их контакта с атмосферным воздухом и известняками обусловлена, главным образом, содержанием в них *гидрокарбонатов и карбонатов*, которые вносят значительный вклад в минерализацию воды. Соединения первой группы могут содержаться также в сточных и загрязненных поверхностных водах.

Между концентрацией (активностью) водородных и гидроксильных ионов в природных водах существует определенное соотношение, количественно связанное с концентрацией свободной углекислоты, бикарбонатов и карбонатов, которое отвечает определенным требованиям pH.

Так, при pH = 0...4 в природных водах могут находиться сильные минеральные кислоты; при pH = 4...8,36 – угольная кислота в равновесии с бикарбонатами; при pH = 8,36...12 – бикарбонаты в равновесии с карбонатами; при pH = 12...14 – сильные основания.

Аналогично щелочности иногда, главным образом при анализе сточных и технологических вод, определяют кислотность воды.

Кислотность воды обусловлена содержанием в воде веществ, реагирующих с гидроксоанионами. К таким соединениям относятся:

- 1) сильные кислоты: соляная (HCl), азотная (HNO₃), серная (H₂SO₄);
- 2) слабые кислоты: уксусная (CH₃COOH); сернистая (H₂SO₃); угольная (H₂CO₃); сероводородная (H₂S) и т.п.;
- 3) катионы слабых оснований: аммоний (NH₄⁺); катионы органических аммонийных соединений.

Кислотность пробы воды измеряется в *моль/л экв.* или *ммоль/л экв.* и определяется количеством сильной щелочи (обычно используют растворы KOH или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/л), израсходованной на нейтрализацию раствора. Аналогично показателю щелочности, различают свободную и общую кислотность. *Свободная кислотность* определяется при титровании до значений pH 4,3–4,5 в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого. В этом диапазоне оттитровываются HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄.

Общая кислотность определяется при титровании до значений pH 8,2–8,4 в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. В этом диапа-

зоне оттитровываются слабые кислоты – органические, угольная, дородная, катионы слабых оснований.

Естественная кислотность обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, при попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

При определении кислотности и щелочности природных вод могут быть следующие варианты.

А) При добавлении к пробе воды двух – трех капель раствора фенолфталеина он не окрашивается в малиновый цвет, а при добавлении нескольких капель смешанного индикатора последний приобретает фиолетовую окраску. В этом случае pH среды лежит в интервале от 0 до 4, т.е. в воде содержатся сильные минеральные кислоты. Для определения их концентрации необходимо определенный объем исследуемой воды оттитровать раствором щелочи строго определенной концентрации до перехода фиолетовой окраски в серо-голубую и рассчитать кислотность по следующей формуле, мЭ/л:

$$\text{Кислотность} = \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $N_{\text{щ}}$ – нормальность щелочи, Э/л;

$V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем исследуемой воды.

Б) При добавлении к пробе воды двух – трех капель фенолфталеина окраска его не изменяется, а при добавлении нескольких капель смешанного индикатора он окрашивается в зеленый цвет. В этом случае pH среды лежит в интервале от 4 до 8,36. В воде содержится свободная углекислота CO₂ в равновесии с бикарбонатными ионами HCO₃[–] и водородными ионами. Концентрация угольной кислоты (или других слабых кислот) определяется титрованием пробы воды в присутствии фенолфталеина раствором щелочи до появления малинового окрашивания и рассчитывается по следующей формуле, мЭ/л:

$$[\text{CO}_2] = \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Реакция в этом случае протекает по уравнению:



Концентрацию бикарбонатных ионов определяют в отдельной пробе воды титрованием раствором соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора до перехода зеленой окраски в серо-голубую и рассчитывают по следующей формуле, мЭ/л:

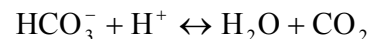


$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где N_{HCl} - нормальность раствора соляной кислоты, э/л;

V_{HCl} - объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование, мл.

Реакция в этом случае протекает по уравнению



В) При добавлении к пробе 2-3 капель раствора фенолфталеина он окрашивается в малиновый цвет, а смешанный индикатор приобретает зеленое окрашивание. Значение pH в этом случае находится в интервале от 8,36 до 14. Данная вода может содержать либо бикарбонатные ионы в равновесии с карбонатными и водородными, либо только карбонатные и гидроксильные, либо только гидроксильные.

Концентрацию этих ионов определяют последовательным титрованием пробы воды в присутствии фенолфталеина раствором соляной кислоты до обесцвечивания малиновой окраски, а затем, добавляя несколько капель смоченного индикатора, продолжают титровать до перехода зеленого окрашивания в серовато-голубой. При этом могут быть следующие варианты:

- если при титровании по фенолфталеину расходуется определенный объем соляной кислоты, а по смешанному индикатору кислота не расходуется, то в воде содержатся только сильные щелочи, обуславливающие только гидратную щелочность. Ее рассчитывают по следующей формуле, мэ/л:

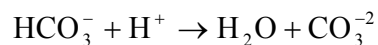
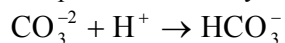
$$\text{Щ}_\text{г} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

При этом реакция происходит по следующему уравнению:



- если при последовательном титровании по фенолфталеину и по смешанному индикатору расходуется одинаковое количество миллиэквивалентов кислоты, то в этом случае вода содержит только карбонатные ионы CO_3^{2-} , обуславливающие карбонатную щелочность.

При этом происходят процессы по следующим схемам:



Щелочность карбонатная рассчитывается по формуле, мэ/л:

$$\text{Щ}_\text{к} = 2 \cdot \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- если при последовательном титровании по фенолфталеину ся большее количество миллиэквивалентов кислоты, чем по смешанному индикатору, то вода обладает гидратной и карбонатной щелочностью. При этом щелочность карбонатная рассчитывается по приведенной выше формуле, а щелочность гидратная – по следующей, мэ/л:

$$\text{Щ}_\text{г} = \frac{N_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину, мл;

V_2 – объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование по смешанному индикатору, мл.

Общая щелочность в этом случае равна: $\text{Щ}_\text{о} = \text{Щ}_\text{к} + \text{Щ}_\text{г}$.

- если при последовательном титровании по фенолфталеину расходуется меньшее количество миллиэквивалентов соляной кислоты, чем по смешанному индикатору, то вода обладает карбонатной и бикарбонатной щелочностью. При этом щелочность карбонатная рассчитывается по приведенной выше формуле, а щелочность бикарбонатная – по следующей, мэ/л:

$$\text{Щ}_\text{г} = \frac{N_{\text{HCl}} (V_2 - V_1) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Общая щелочность в этом случае равна: $\text{Щ}_\text{о} = \text{Щ}_\text{к} + \text{Щ}_\text{б}$.

При определении щелочности можно использовать вместо смешанного индикатора метилоранж, расчет по которому производится аналогично вышеприведенным.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Оборудование:

1. мерные цилиндры вместимостью 10 и 100 мл,
2. мерная колба вместимостью 100 мл,
3. воронка,
4. набор пипеток вместимостью 10 – 100 мл,
5. бюретка вместимостью 25 мл,
6. конические колбы для титрования вместимостью 100-250 мл,
7. стакан для слива избытка раствора из бюретки.

Реактивы:

Вода дистиллированная;

0,1 М раствор HCl;

Индикаторы: метиловый оранжевый (метилоранж) и фенолфталеин (0,1% растворы).



3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение щелочности надо проводить непосредственно после отбора пробы воды, но не позднее, чем через 24 часа.

3.1. Методика определения свободной щелочности ($pH > 9$)

В коническую колбу на 200-250 мл отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавить 3-4 капли фенолфталеина и титровать 0,1 М раствором HCl до обесцвечивания раствора от одной капли раствора HCl. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех результатов, отличающихся не больше, чем на 0,1 мл.

Свободную щелочность (Щс) рассчитывают по формуле:

$$Щс = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л,} \quad (3.1)$$

где С (HCl) - молярная концентрация раствора HCl, моль / л;

V (HCl) - объем 0,1 М раствора HCl, израсходованный на титрование в присутствии фенолфталеина, мл;

V (H₂O) - объем пробы воды, взятый для исследования, мл.

3.2. Методика определения общей щелочности воды

В коническую колбу вместимостью 250 мл пипеткой отмерить 100 мл исследуемой воды, добавить 3-4 капли метилового оранжевого и титровать 0,1 М рабочим раствором HCl до перехода окраски от желтого до оранжевого ($pH = 4$). Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

Расчет щелочности общей (Що) ведут по формуле:

$$Що = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л,}$$

где С (HCl) - молярная концентрация раствора HCl, моль / л;

V (HCl) - объем 0,1 М раствора HCl, израсходованный на титрование в присутствии метилового оранжевого, мл;

V (H₂O) - объем пробы воды, взяли для исследования, мл.

Запишите объем раствора кислоты, пошедший на титрование с точностью до 0,1 мл. Отсчет делений бюретки ведите по нижней части мениска, глаз при этом должен находиться на уровне мениска. Первое титрование является ориентировочным.

Повторите титрование 2 – 3 раза. Кислоту в бюретке либо доводите до нулевого деления, доливая кислоту, либо, если позволяет объем кислоты, оставшейся в бюретке, доводите до ближайшего деления, от которого удобно

вести отсчет, и продолжите титрование. Объемы израсходованной кислоты при титровании не должны отличаться больше чем на 0,2 мл.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, т.е. раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу с помощью мерного цилиндра вносят 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0,1 м раствора кислоты до появления оранжевой окраски.

3.3. Результаты исследований занести в таблицу 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты титрования при определении свободной щелочности воды

Титрование	Объем взятого раствора щелочи, мл	Объем раствора кислоты, мл	Среднее значение объема кислоты, мл	Свободная щелочность воды
1-е определение				
2-е определение				
3-е определение				

Таблица 2 – Результаты титрования при определении общей щелочности воды

Титрование	Объем взятого раствора щелочи, мл	Объем раствора кислоты, мл	Среднее значение объема кислоты, мл	Общая щелочность воды
1-е определение				
2-е определение				
3-е определение				

3.4. Общую и свободную щелочность можно определить другим способом – в одной пробе воды.

Ход определения. Сначала находят свободную щелочность, титруя пробу воды 0,1 М раствором HCl с фенолфталеином (V_1) до обесцвечивания (см. опыт 3.1.).

Затем к этой же пробе воды, после исчезновения розовой окраски, прибавляют 3-4 капли метилового оранжевого и продолжают титровать 0,1 М раствором HCl до перехода окраски от желтого до оранжевого (V_3). Тогда, свободную щелочность рассчитывают по формуле (3.1), а общую щелочность по формуле:

$$Що = \frac{c(HCl) \cdot (V_1 + V_2) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л}$$



По результатам такого определения различных видов щелочности воды можно разложить щелочность на *гидратную, карбонатную и гидрокарбонатную* и оценить вклад каждой из них в общую щелочность воды.

1. Если $V_1 = V_2$, то щелочность воды обусловлена исключительно ионами CO_3^{2-} и такая щелочность называется карбонатной щелочностью. Для вычисления карбонатной щелочности используют объем $2V_1$.
2. Если $V_1 > V_2$, то компонентами щелочности воды являются ионы CO_3^{2-} и OH^- . Эти ионы обуславливают карбонатную и гидратную щелочность, соответственно. Для вычисления карбонатной щелочности используют объем $2V_3$, гидратной щелочности – объем $(V_1 - V_2)$.
3. Если $V_1 < V_2$ то компонентами щелочности воды являются ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Эти ионы обуславливают карбонатную и гидрокарбонатную щелочность воды. Для вычисления карбонатной щелочности используют объем $2V_1$, гидрокарбонатной $(V_2 - V_1)$. Общую щелочность вычисляют с учетом $(V_1 + V_2)$.

Оцените, какие ионы обуславливают щелочность воды и вклад каждой щелочности в общую щелочность воды.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ

- 4.1. Название и цель работы.
- 4.2. Краткие теоретические сведения.
- 4.3. Результаты измерения свободной и общей щелочности воды.
- 4.4. Расчет вклада гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности в общую щелочность воды.
- 4.5. Выводы по работе. Оцените с точки зрения нормирования щелочности воды, подходит ли данный образец в качестве питьевой воды.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан титриметрический анализ, какие экологические показатели определяют титриметрическими методами?
2. Что такое щелочность воды, какие виды щелочности различают?
3. В каком диапазоне, согласно нормативам, должна находиться щелочность питьевой воды?
4. В чем заключается процесс титрования, какие требования предъявляются к реакциям?
5. Что такое титрант, аликвотный объем, точка эквивалентности, конечная точка титрования, что называют кривыми титрования?
6. На чем основаны расчеты в титриметрическом анализе?
7. Что такое скачок титрования, от чего он зависит?
8. Чем характеризуются индикаторы титрования?
9. Что такое первичные и вторичные стандартные растворы?

10. Перечислите основные правила выполнения титриметрических делений.

11. Какая реакция лежит в основе кислотно-основного метода титрования и какими индикаторами пользуются для определения КТТ?
12. Чем обусловлена щелочность и кислотность природных вод, какие виды щелочности различают?
13. Как определяют свободную и общую щелочность воды?
14. Как можно оценить вклад гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности в общую щелочность воды?



1. ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною; затверджено: Наказ Міністерства охорони здоров'я України 12.05.2010 N 400; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 р. за N 452/17747
2. Основы аналитической химии: В 2 кн. Изд. 2-е перераб. и доп. / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2003. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. 351 с. Кн. 2. Методы химического анализа. 494 с.
3. Калюкова Е. Н. Титриметрические методы анализа: Уч. пособ. для студентов нехимических специальностей технических вузов / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск : Изд-во Ульяновского гос. тех. ун-та, 2008. – 109 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия ч.1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/02_analiticheskaya_khimiya_chast_1/4870

Заказ № ____ от « ____ » _____ 201__ г. Тираж ____ экз.
Изд-во СевНТУ

